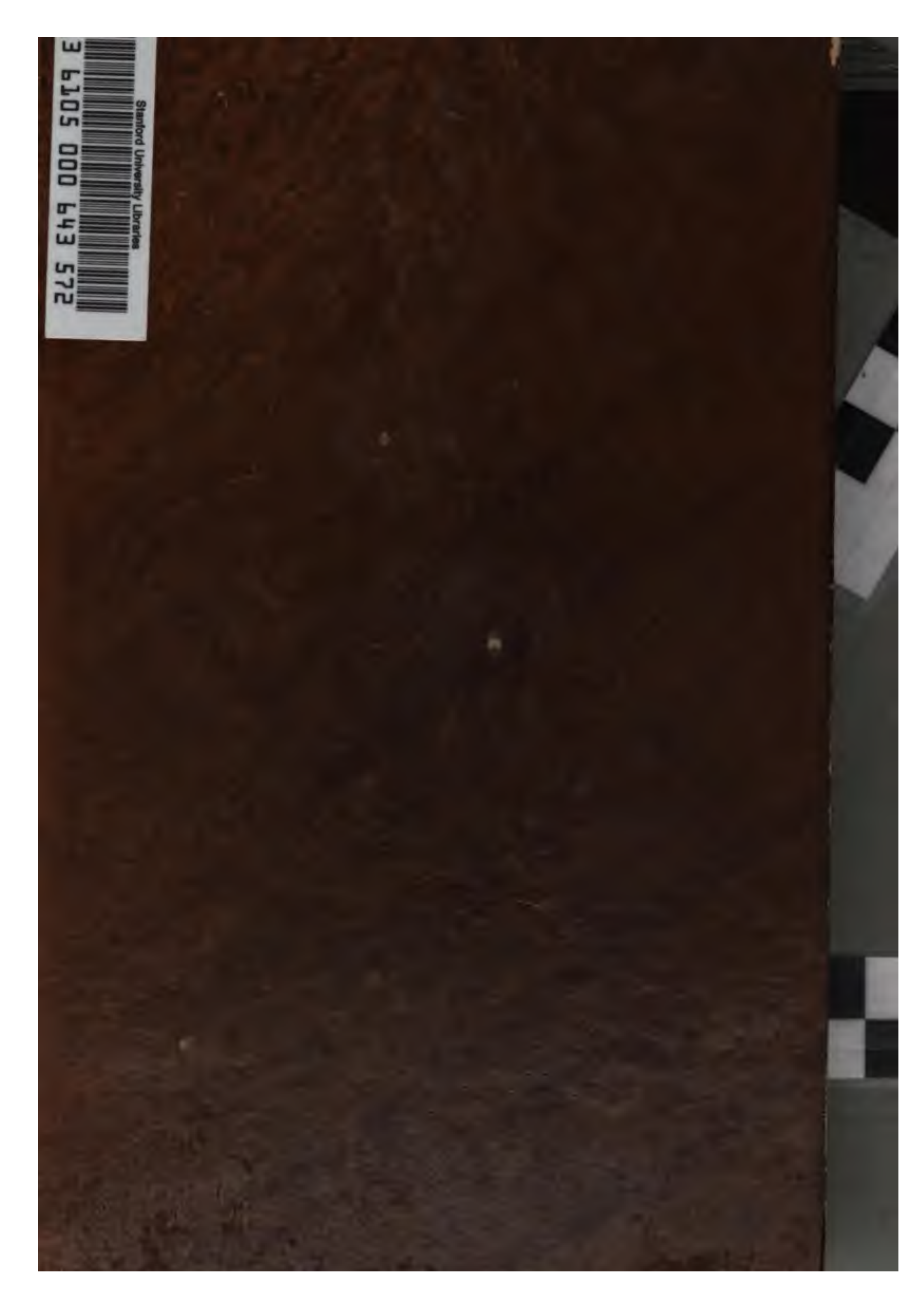








ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XIX.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUNZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE FÜNFUNDNEUNZIGSTER.

NEBST VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1830.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes XIX. der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Zweites Stück.

Seite

Drittes Stück.

Seite

Viertes Stück.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN
VON
J. C. POGGENDORFF.

BAND XIX. STÜCK 1.
DER GANZEN FOLGE FÜNFUNDNEUNZIGSTEN BANDES ERSTES STÜCK.

1830. №. 5.

OHNE KUPFERTAFEL.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

I n h a l t.

Seite

Von diesen der Physik und Chemie gewidmeten Annalen, welche mit den von dem verewigten Gren und Gilbert herausgegebenen Zeitschriften eine seit 1790 bestehende ununterbrochene Reihenfolge bilden, erscheinen im Laufe des Jahres zwölf Hefte von der Stärke und Einrichtung des gegenwärtigen.

Der Preis für den ganzen Jahrgang von zwölf Heften oder drei Bänden ist auf 9 Rthlr. 8 gGr. festgesetzt.

Beiträge für die Annalen bittet man entweder an die Verlagshandlung (Joh. Ambros. Barth) in Leipzig oder an den Herausgeber in Berlin zu addressiren.

ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, FÜNFTES STÜCK.

I. *Ueber die Zusammensetzung der Harnsäure und über die Producte, welche durch ihre Zerlegung mit Salpetersäure erzeugt werden;*
von F. Kodweifs

Es könnte in der That, wenn nicht gewagt, doch wenigstens überflüssig scheinen, die Untersuchung über einen Körper von Neuem aufzunehmen, welcher von Männern, wie Bérard, Prout, Döbereiner, Braconnot, zum Gegenstande genauer Forschung gewählt worden, zumal wenn dieses von Jemanden geschieht, der durch eine solche Arbeit sich erst in die öffentliche chemische Welt einzuführen gedenkt, wenn nicht auf der einen Seite die abweichenden Resultate der genannten Chemiker, und auf der andern manche neue Entdeckungen, die mit diesem Gegenstande innig zusammenhängen, wie z. B. die künstliche Erzeugung des Harnstoffs, die Erzeugung von Harnstoff und Cyansäure durch trockene Destillation der Harnsäure, die merkwürdige Veränderung der trocknen Harnsäure durch trocknes Chlor, eine neue genaue Analyse derselben wünschenswerth machen dürften. — Und aus diesem Grunde habe ich, ermuntert und unterstützt durch meinen sehr verehrten Lehrer, den Herrn Prof. Liebig, nachfolgende Arbeit unternommen,

und wage es, dieselbe dem nachsichtigen Urtheile des chemischen Publicums vorzulegen.

Die vorzüglichsten Arbeiten über die Harnsäure sind die von Bérard und Prout. Beide haben zuerst und beinahe zu gleicher Zeit Analysen von ihr und ihren Salzen geliefert; allein ihre Resultate stimmen nicht mit einander überein. Denn Bérard findet das Mischungsgewicht der Harnsäure in dem Kalisalz zu 110, und in dem Barytsalze zu 123, und läfst sie bestehen aus:

39,23 Stickstoff
33,62 Kohlenstoff
7,06 Wasserstoff
20,09 Sauerstoff

welches in der von ihm gefundenen Atomzahl ungefähr

3 Atome Stickstoff
6 - Kohlenstoff
7½ - Wasserstoff
3 - Sauerstoff

ausmacht.

Prout aber bestimmt ihr Mischungsgewicht zu 88, und findet sie zusammengesetzt aus:

40,25 Stickstoff
34,25 Kohlenstoff
2,75 Wasserstoff
22,75 Sauerstoff

welches auf 88 beträgt:

2½ Atome Stickstoff
5 - Kohlenstoff
2½ - Wasserstoff
2½ - Sauerstoff.

Später wiederholte Prout seine Analyse, und nun fand er die Harnsäure zusammengesetzt aus:

31,125 Stickstoff
39,875 Kohlenstoff
2,225 Wasserstoff
26,775 Sauerstoff.

Diese Analyse unterscheidet sich von seiner frühern nur durch das veränderte Verhältniſs des Stickstoffs zum Kohlenstoff, indem bei der erstern dieses wie 1:2, und bei der spätern wie 1:3 angenommen ist, wodurch die Menge des Sauerstoffs vergröſsert werden muſste. Nach dieser letzteren Analyse enthält die Harnsäure ungefähr:

2 Atome Stickstoff
6 - Kohlenstoff
2 - Wasserstoff
3 Sauerstoff.

Döbereiner, der gleichfalls eine Analyse der Harnsäure bekannt gemacht hat, fand dieselbe bestehend genau aus:

2 Atome Stickstoff
6 - Kohlenstoff
2 - Wasserstoff
3 - Sauerstoff

und hiernach wäre die Atomzahl =90.

Auſserdem hat Braconnot aus der Analyse des harnsauren Kali's das Mischungsgewicht der Harnsäure zu 93, und Dumenil aus der Zerlegung desselben Salzes dieses zu 168 bestimmt; — das harnsaure Ammoniak giebt jedoch nach Dumenil's Analyse nur 155 bis 160; — und Coindet fand in dem nämlichen Salze das Mischgewicht =89. — Hieraus geht hervor, daſs wenn auch die spätere Analyse von Prout und die von Döbereiner ziemlich übereinstimmen, beide jedoch von der von Bérard sehr abweichen, und mit den von Braconnot und Dumenil gefundenen Atomzahlen unvereinbar sind.

Die zu dieser Untersuchung verwandte Harnsäure wurde aus den Excrementen der *Boa constrictor*, nach Braconnot's Angabe, folgendermaſsen ausgeschieden. Nachdem dieselbe mit verdünnter Salzsäure ausgezogen worden, löste man sie in Aetzkali, und dampfte bei sehr gelinder Wärme das Ganze zu einem Breie ab. Der-

selbe wurde auf feine Leinwand gebracht, und wiederholt so lange mit kleinen Mengen kalteu Wassers ausgewaschen, bis das zuletzt ablaufende ungefärbt war. Der sehr weifse Teig wurde sodann in kochendem Wasser gelöst und erkalten lassen. — Das zuerst sich in Flocken und später in krystallinischen Rinden abscheidende harnsaure Kali wurde wieder in Wasser aufgenommen und mit überschüssiger reiner Salzsäure die Harnsäure daraus gefällt. Der erste gallertartige Niederschlag vereinigte sich bald zu kleinen, blendendweifsen, silberglänzenden Blättchen. Diese so erhaltene Harnsäure verwendete man zu folgenden Versuchen:

Erster Versuch. 0,01 Grm. wurden ungefähr mit dem 40fachen reinen Kupferoxyds auf's Innigste gemengt, und nachdem noch eine Lage Oxyd vor das Gemenge gelegt worden, vorsichtig verbrannt, und das sich entwickelnde Gas, nachdem durch gelindes Erwärmen der Verbrennungsröhre die atmosphärische Luft ausgetrieben worden war, aufgefangen; dasselbe enthielt in der

1. Röhre auf 24 Vol. Stickgas 63 Vol. Kohlens. = 1:2,6
2. - - 19 - - 52 - - = 1:2,7
3. - - 21,25 - 56,25 - - = 1:2,6
4. - - 25,5 - 65,75 - - = 1:2,5

Zweiter Versuch. Dieselbe Menge Harnsäure auf dieselbe Weise vorgerichtet und verbrannt, lieferte in der

1. Röhre auf 26 Vol. Stickgas 64 Vol. Kohlensäure = 1:2,4
2. - - 24 - - 62 - - = 1:2,5
3. - - 25 - - 63 - - = 1:2,5

Ein *dritter und vierter Versuch,* auf die nämliche Weise ausgeführt, ergab:

1. Röhre auf 30 Vol. Stickgas 81 Vol. Kohlensäure = 1:2,7
2. - - 23 - - 63 - - = 1:2,7
3. - - 22 - - 57 - - = 1:2,5
4. - - 24 - - 58 - - = 1:2,4
5. - - 10 - - 24 - - = 1:2,4

Nimmt man aus diesen zwölf Verhältnissen das Mit-

tel, so erhält man in der Harnsäure ein Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff wie 1 : 2,5 oder wie 2:5, — ein Verhältnifs, das von demjenigen, welches Gay-Lussac, Bérard, Prout und Döbereiner erhielten, so sehr abweicht, dafs man es für nöthig fand, nicht allein so viele einzelne Versuche darüber anzustellen, sondern auch die Harnsäure auf ihre Reinheit auf's Genaueste zu prüfen, indem man vermuthen konnte, dafs trotz der sehr sorgfältigen Reinigung derselben doch noch irgend ein organischer Stoff beigemischt sey, von dem das halbe Atom Kohlenstoff herrühre, welches stets mehr erhalten wurde, als Gay-Lussac und Bérard fanden, oder dafs vielleicht, wenn man die letztere Analyse Prout's oder die von Döbereiner in Betracht zieht, die auf 1 Vol. Stickstoff 3 Volumina Kohlenstoff annehmen, irgend ein Körper alkalischer Natur noch mit der Harnsäure verbunden seyn könnte, welcher das fehlende halbe Atom Kohlensäure zurückzuhalten im Stande wäre. — Zu dem Ende wurde Harnsäure in Vitriolöl aufgelöst; die Auflösung war wasserhell, und nachdem durch Verdünnen mit Wasser die Harnsäure ausgeschieden war, wurde die filtrirte Flüssigkeit gelinde abgedampft; sie blieb ungefärbt, bis bei gröfserer Concentration und verstärkter Hitze braune Färbung unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure eintrat, welche von etwas aufgelöster Harnsäure herrührte, denn sättigte man die schwefelsaure Flüssigkeit zuvor mit Ammoniak, so wurde nach dem Abdampfen ein völlig weifses Salz erhalten. Aufserdem wurde Harnsäure beim Zutritte der Luft verbrannt, wobei im Platinlöffel ein kaum bemerkbarer Fleck zurückblieb, der mit Wasser erhitzt eine geringe alkalische Reaction gab, woraus folgt, dafs die nach Braconnot's Methode gereinigte Harnsäure einen sehr geringen Rückhalt von Alkali hat. Um jedem Einwurfe zu begegnen, löste man die Harnsäure in Vitriolöl und kochte die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit längere Zeit, wodurch eine

von Kali völlig freie Harnsäure erhalten wurde. Diesen Zweck erreicht man auch, wenn man die Harnsäure mehrmals mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser auskocht. Von dieser Säure wurde nun nochmals eine angemessene Menge einer qualitativen Analyse unterworfen, welche folgendes Resultat gab:

1. Röhre auf	23 Vol. Stickgas	61 Vol. Kohlensäure	=1:2,6
2. -	- 28 -	- 76 -	- =1:2,6
3. -	- 22 -	- 54 -	- =1:2,4
4. -	- 19 -	- 46 -	- =1:2,4

Hieraus ist ersichtlich, dafs die alkalische Verunreinigung so unbedeutend war, dafs sie keinen Einflufs auf das relative Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure ausübte.

Da man sich überzeugt hatte, dafs, wie auch Bérard angiebt, obgleich derselbe eine so grofse Menge Wasserstoff in der Harnsäure fand, die bei 100° getrocknete Harnsäure kein Wasser mehr enthält, so wurde von 200 Th. Harnsäure, die längere Zeit bei der Temperatur von 100° getrocknet worden, auf folgende Weise der Wasserstoffgehalt bestimmt. Nachdem dieselbe ungefähr mit dem 40fachen reinen Kupferoxyd innig gemengt worden, brachte man sie in eine Verbrennungsröhre, und brachte vor das Gemenge noch eine Lage desselben Oxyds. Die also zugerichtete Röhre wurde hierauf an eine 1 Fufs lange, mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium angefüllte Röhre befestigt, und diese letztere mit der Glocke der Luftpumpe in Verbindung gebracht. Nachdem die Luft ausgepumpt worden, liefs man wieder neue hinzu, die, da sie durch das Chlorcalcium streichen mufste, um zu dem Gemenge in der Verbrennungsröhre zu gelangen, dort völlig trocken ankam, und somit jede Spur hygroscopischer Feuchtigkeit aus demselben aufnehmen mufste. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens fügte man einen kleinen mit Chlorcalcium gefüllten und genau gewogenen Cylinder, der in eine feine und

lange Röhre endigte, in die Verbrennungsröhre ein, und schritt sogleich zur Verbrennung. Die kleine Röhre mit Chlorcalcium hatte nach dem Versuche um 37 Th. zugenommen, folglich sind in 200 Th. Harnsäure 4,1 Wasserstoff enthalten, oder, was dasselbe ist, die Harnsäure enthält 2 Proc. Wasserstoff.

Erster Versuch. Quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs. 0,0625 Gr. wohlgetrockneter Harnsäure wurden mit Kupferoxd in dem Apparate, dessen sich Gay-Lussac und Liebig bei ihrer Analyse des knallsauren Silberoxyds bedient haben, und mit allen den Vorsichtsmafsregeln, die ein solches Verfahren erfordert, auf's Sorgfältigste verbrannt. Das erhaltene Gasgemenge betrug bei 27″ 4‴ Barometer und 21,2° C., 70 C. C. Diese auf 0° und 28″ B. reducirt, geben 63,16 C. C.

Zweiter Versuch. Dieselbe Menge Harnsäure auf gleiche Weise verbrannt, lieferte, bei 27″ 6‴,3 B. und 18,6° C., 68 C. C. Gas; diese auf 0° und 28″ B. reducirt geben 62,7 C. C.

Dritter Versuch. Eine gleiche Menge gab, bei 27″ 6‴,3 B. und 19° C., 68 C. C. Gas; diese auf 0° und 28″ B. reducirt, geben 62,4 C. C.

Ein *vierter Versuch* lieferte von derselben Quantität Harnsäure, bei 27″ 8‴,8 B. und 12,8° C., 66,5 C. C. Gas, diese geben auf 0° und 28″ B. reducirt 63,25 C. C.

Zieht man aus diesen vier Versuchen das Mittel, so erhält man für 0,0625 Säure 62,877 C. C. Gas.

Nimmt man an, dafs die Harnsäure auf 2 At. Stickstoff 5 At. Kohlenstoff enthalte, wie es die qualitative Analyse zeigte, so erhält man in jener Gasmenge:

17,964 C. C. Stickgas
44,913 - - Kohlensäure

und in 0,0625 Säure sind enthalten:

Stickstoff	0,0233770
Kohlenstoff	0,0248737
Wasserstoff	0,0012500
Sauerstoff	0,0129993
	0,0625000.

Zur Bestimmung des Mischungsgewichts der Harnsäure wurde harnsaures Kali angewendet, und dieses Salz auf folgende Weise dargestellt. In erhitztem wäſsrigen Kali wurde reine Harnsäure bis zur Sättigung aufgelöst und erkalten lassen. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene harnsaure Kali, nachdem es gut ausgewaschen, von Neuem in Wasser gelöst, lieferte durch gelindes Abdampfen weiſse krystallinische Rinden, die wohlgewaschen und längere Zeit bei 100° getrocknet wurden. Eine genau abgewogene Menge hiervon unter die Glocke der Luftpumpe neben Chlorcalcium gebracht, verlor nach eintägiger Einwirkung des Letzteren im luftleeren Raume nichts von ihrem Gewichte.

Von diesem wasserfreien harnsauren Kali wurden 2000 Th. auf die Art zersetzt, daſs man die kochende Auflösung in Wasser mit überschüssiger Salzsäure fällte, und, nachdem das Ganze noch eine Zeit lang gekocht hatte, filtrirte.

Da durch einige vorausgegangene Versuche gefunden worden war, daſs eine auf die eben beschriebene Weise erhaltene Flüssigkeit noch etwas Harnsäure aufgelöst hält, so wurde zu deren gänzlicher Entfernung die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt, abgedampft und das trockne Salz bis zum schwachen Róthglühen erhitzt. Das erhaltene Chlorkalium wog 750 Th.

In einem zweiten Versuche, der mit 3500 Th. Harnsäure auf dieselbe Weise angestellt worden, erhielt man 1305 Clorkalium.

Ein dritter Versuch, in welchem das harnsaure Kali durch Hitze zerstört und dann mit Salzsäure ausgezogen wurde, gab von 600 Th. Kalisalz 226 Chlorkalium.

700 Th. harnsauren Kali auf gleiche Weise zersetzt, lieferte 261 Chlorkalium.

Aus obigem harnsauren Kali wurde harnsaurer Baryt dargestellt, indem man eine kochende Auflösung jenes Salzes mit salzsaurem Baryt fällte. Der sehr gut ausgewaschene und wohlgetrocknete harnsaure Baryt wurde in Salpetersäure durch Kochen gelöst und der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

1600 Th. harnsaurer Baryt lieferte auf diese Weise zersetzt 812 schwefelsauren Baryt.

900 Th. harnsauren Baryt durch Glühen zerstört, und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt umgewandelt, gab 455 schwefelsauren Baryt.

Um zu erfahren, ob dieses neutrale Salze seyen, wurde Harnsäure mit Boraxlösung gekocht, filtrirt und erkalten lassen. Das ausgeschiedene harnsaure Natron, nachdem es gut ausgewaschen worden, trocknete man längere Zeit bei 100°, und 782 Th., auf die beim Kalisalz angegebene Art zersetzt, lieferten 250 Th. Chlornatrium.

Um auf diese Weise harnsauren Natron zu erhalten, darf die Boraxauflösung nicht zu concentrirt seyn, weil sich sonst die in die kochende Flüssigkeit gebrachte Harnsäure sogleich mit einer Rinde von harnsaurem Natron überzieht, die die fernere Auflösung derselben verhindert. Man mufs auf 1 Th. Borax wenigstens 20 Th. Wasser nehmen.

Bei der Zersetzung des harnsauren Kali's oder Natrons darf man nicht unterlassen, die niedergefallene Harnsäure mit verdünnter Salzsäure auszukochen, weil, wenn diefs nicht geschieht, immer etwas Alkali mit der Säure vereinigt bleibt, und hierdurch das Mischungsgewicht der Harnsäure zu grofs ausfällt.

Versucht man, durch eine sich wechselsweise controllirende Analyse das Mischungsgewicht der Harnsäure zu bestimmen, indem man eine abgewogene Menge harnsauren Kali's in harnsauren Baryt umwandelt und die er-

haltene Quantität wiegt, so erhält man stets weniger Barytsalz, als man nach der Analyse jeder der einzelnen Verbindungen erhalten müfste; diefs rührt daher, dafs der harnsaure Baryt in Wasser etwas löslich ist.

Aufserdem wurde noch harnsaures Silberoxyd analysirt. Dieses bereitete man sich durch Fällen einer sehr verdünnten Lösung des harnsauren Kali's mit sehr verdünnter neutraler salpetersaurer Silberlösung. Der sehr voluminöse weifse Niederschlag läfst sich nur sehr schwer auswaschen, und wird während desselben und während des Trocknens allmählig gelb, endlich braun, bis er zuletzt, wenn er völlig trocken ist, schwarz aussieht.

Die Analyse dieses Körpers durch Glühen und nachheriges Verwandeln in Chlorsilber, gab stets ein gröfseres Mischungsgewicht, als das ist, welches durch die Zerlegung der oben erwähnten Salze erhalten wurde, wodurch eine Untersuchung dieses Salzes veranlafst wurde, welche zeigte, dafs dasselbe noch eine kleine Menge Kali enthielt.

Stellt man die Resultate der verschiedenen Analysen zusammen, so erhält man:

					Mischgewicht der Harnsäure.
im 1. Vers.	v. 2000	harns. Kali's	750	Chlorkal.	=152
- 2. -	- 3500	- -	1305	-	=153,9
- 3. -	- 600	- -	226	-	=152,8
- 4. -	- 700	- -	261	-	=154
- 5. -	- 1600	- Baryt	812	schwefels. Bar.	=154,2
- 6. -	- 900	- -	455	- -	=153,2
- 7. -	- 782	harns. Natron	250	Chlornatr.	=151,8

Nimmt man das Mittel von allen diesen Versuchen, so erhält man für das Mischungsgewicht der Harnsäure 153,1.

Berechnet man die Analyse nach dieser Zahl, so findet man die Harnsäure zusammengesetzt aus:

				und in 100 Theilen berechnet.	beobachtet.
4	Atomen	Stickstoff	=56	=37,08	37,4
10	-	Kohlenstoff	=60	=39,74	39,79
3	-	Wasserstoff	= 3	= 1,99	2,00
4	-	Sauerstoff	=32	=21,19	20,81
			151	100,00	100,00.

Hiernach verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 4, und die Sättigungscapacität wäre demnach =5,298.

Die Destillationsproducte der trocknen Harnsäure sind durch die Versuche von Wöhler bekannt. Es sey erlaubt, hier nur noch anzuführen, dafs der Sublimat, der sich dabei erzeugt, eine eigenthümliche Verbindung der Cyansäure mit Harnstoff ist, die man künstlich bereiten kann, wenn man Cyansäure mit einer gesättigten Harnstofflösung kocht, woraus bei dem Erkalten cyansaurer Harnstoff in feinen Nadeln anschiefst. Derselbe ist in Weingeist ziemlich leicht löslich, und wird durch kochende Salpetersäure so zersetzt, dafs sich salpetersaurer Harnstoff erzeugt, und Cyansäure bei der Verdünnung niederfällt.

Das Verhalten der trocknen Harnsäure in trocknem Chlor ist von Liebig beschrieben worden; man erhält neben den Producten, die er angegeben hat, auch noch festes Chlorcyan, wenn man die Harnsäure gleich anfangs stark erhitzt. Nimmt man keine ganz reine Harnsäure, so enthält dieses Chlorcyan oft etwas Chloreisen, wodurch es gelb gefärbt ist, welches beweist, dafs die Schlangenexcremente eisenhaltend sind.

Erwärmt man Harnsäure mit so viel wäfsrigem Chlor, dafs sie nicht alle aufgelöst wird, und dampft man die erhaltene Flüssigkeit ab, so wird sie allmählig roth; und sie enthält Ammoniak und Kleesäure, aufserdem aber noch einen gelben, in Weingeist löslichen, zerfliefslichen gela-

tinösen Körper. Bei Ammoniakzusatz tritt die Röthung noch stärker hervor; es ist mir aber nie gelungen, ein krystallinisches Salz daraus zu erhalten.

Setzt man zu in Wasser vertheiltem harnsauren Kali so lange wäfsriges Chlor, bis dasselbe gelöst ist, so erhält man eine beinahe feste, durchsichtige, gelatinöse Masse, die bei Zusatz von Säuren weifse Flocken fallen läfst, die aber keine Harnsäure mehr sind.

Durch anhaltendes Kochen der Harnsäure mit Kali erhält man, unter Ammoniakentbindung eine Flüssigkeit, die Kleesäure enthält, so wie schon Gay-Lussac gefunden hat, dafs dieselbe Säure durch Schmelzen der Harnsäure mit Kali erzeugt wird.

Purpursäure.

Die Purpursäure wird, nach Prout, bekanntlich erhalten, wenn Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure digerirt, die Auflösung mit Ammoniak neutralisirt und gelinde abgedampft wird, wo nach dem Erkalten körnige, dunkelrothe Krystalle von purpursaurem Ammoniak niederfallen. Diese werden entweder gleich durch Salz- oder Schwefelsäure zersetzt, oder in Kali bis zur Entfärbung der Flüssigkeit erhitzt, woraus man dann durch verdünnte Schwefelsäure die reine Purpursäure fällt.

Nach Vauquelin ist dieser so erhaltene Körper eine Verbindung von einer andern eigenthümlichen Säure mit rother Materie, und nach ihm erzeugt sich bei schwacher Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure vorzugsweise eine rothe Substanz, bei stärkerer mehr dieser eigenthümlichen Säure, bis zuletzt beide verschwinden, und nur Kleesäure und Ammoniak in der Flüssigkeit bleiben.

Aufserdem hat Brugnatelli eine Substanz beschrieben, die er erythrische Säure nennt, und die man erhält, wenn man zu Harnsäure so lange Salpetersäure fügt, als diese noch Aufbrausen bewirkt, dann die sich absetzenden Flocken sammelt. Nachdem dieselben gewa-

schen sind, werden sie wieder in Wasser gelöst und freiwillig krystallisiren lassen. Diese erythrische Säure erhält man nach ihm auch durch Behandlung der Harnsäure mit Kleesäure.

Später hat Quesneville eine Methode angegeben, nach welcher man die Vauquelin'sche Säure erhalten soll, wenn man 1 Th. Harnsäure mit 2 Th. Salpetersäure von 1,273 spec. Gew., die mit 2 Th. Wasser verdünnt worden, in einem geräumigen Kolben übergiefst und den Kolben in Eis abkühlt. Wenn die Harnsäure aufgelöst ist, wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Bleiessig gefällt. — Der, nach seiner Angabe, rosenrothe Niederschlag wird ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man erhält so, wenn das Einströmen des Gases unterbrochen wird, nachdem alles Blei ausgefällt ist, rothe Säure, die bei fortgesetzter Einwirkung der Hydrothionsäure in weifse umgewandelt wird. Hierbei soll das rothe Pigment durch den Schwefel niedergeschlagen werden?

Wird 1 Th. Harnsäure mit 10 Th. Wasser in einem sehr geräumigen Gefäfse bis zum Kochen erhitzt, und während des Kochens tropfenweise Salpetersäure zugefügt, die zuvor mit der Hälfte Wassers verdünnt worden, so erfolgt bald ein sehr lebhaftes Aufbrausen, und es entwickelt sich eine grofse Menge Gas, welches aus gleichen Raumtheilen Stickgas und Kohlensäure gemengt ist. Fährt man mit dem Zusatze der Salpetersäure so lange fort, bis nur noch eine kleine Menge Harnsäure unaufgelöst ist, so erhält man nach dem Filtriren eine wasserklare, gelbliche Flüssigkeit, die, wenn das Erhitzen nicht zu lange gedauert hat, bei Zusatz von Ammoniak nicht roth wird. Verdunstet man sie aber nur kurze Zeit, so tritt bei Ammoniakzusatz rothe Färbung ein, die immer mehr zunimmt, je concentrirter die Auflösung wird. — Beträgt dieselbe ungefähr nur noch das 8fache des Gewichts der angewendeten Harnsäure, so erhält man nach

Zufügung von Ammoniak eine dunkelrothe dickliche Flüssigkeit, in der sich während des Erkaltens büschelförmig vereinigte, glänzend goldgrüne Krystalle bilden, die aus lauter, sehr platten 4seitigen Säulen zusammengefügt sind, von welchen die beiden schmälern Flächen röthlichbraun erscheinen. Diese Krystalle sind Prout's purpursaures Ammoniak. Sie bedürfen zu ihrer Auflösung mehr als 1000 Th. Wassers von mittlerer Temperatur; in kochendem sind sie viel leichter löslich. Sie röthen Lackmus sehr stark. Von Weingeist und Aether werden sie nicht aufgenommen. Mit verdünnter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure gelinde erwärmt, verlieren sie ihre Farbe und wandeln sich in gelblichweifse, seidenglänzende Blättchen um. Erwärmt man diese letzteren mit wenig Ammoniak, so erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, die bei gelindem Abdampfen die grünen Krystalle wieder liefert. Concentrirte Essigsäure nimmt sie ohne Zersetzung mit Leichtigkeit auf. In wenig erwärmtem Vitriolöl sind sie ohne Gasentwicklung mit safrangelber Farbe auflöslich. Wasser scheidet aus dieser Flüssigkeit eine gelblichweifse gelatinöse Masse, die in erwärmtem Ammoniak mit rother Farbe aufgenommen wird. Kochendes Vitriolöl zersetzt sie unter Entwicklung von sehr viel Kohlensäure und wenig schwefliger Säure, die Auflösung ist etwas braun, und Wasser scheidet nun nichts mehr ab. Essigsaures Blei fällt ihre wäfsrige Lösung hell purpurroth, — salpetersaures Silber dunkelpurpur, — beide Niederschläge sind in Wasser etwas löslich, und enthalten Ammoniak. Essigsaurer Baryt erzeugt einen dunkelgrünen Niederschlag, der in Wasser sehr wenig löslich ist. Hydrothionsäure entfärbt die wäfsrige Auflösung des purpursauren Ammoniaks unter Ausscheidung weifser, seidenglänzender Blättchen, die, mit Ammoniak erwärmt, mit dunkelrother Farbe wieder sich auflösen. Von Ammoniak werden diese Blättchen mit violetter Farbe aufgenommen, und beim Verdampfen an der Luft scheiden sich Krystalle von pur-

pursaurem Ammoniak aus. Wird aber die Auflösung längere Zeit erhitzt, so fallen hellrothe gelatinöse Flocken nieder, die sich bei längerem Stehen nach und nach zu gelblichrothen, warzenförmigen Krystallen vereinen. — Aetzkali löst das purpursaure Ammoniak unter Ammoniakentwicklung mit dunkelvioletter Farbe auf. Aus dieser Auflösung setzen sich, wenn das Kali nicht im Uebermaafse angewendet wurde, bei längerem Stehen oder gelindem Verdunsten, kleine dunkelrothe Krystallchen ab, die Ammoniak und Kali enthalten. Mit überschüssigem Kali erhitzt, wird die Flüssigkeit unter steter Ammoniakentbindung farblos, und dann fällt verdünnte Schwefelsäure gelblichweifse, seidenglänzende Blättchen. Verbrennt man das purpursaure Ammoniak mit Kupferoxyd, so erhält man ein Gasgemenge von 1 Stickstoff auf 2,5 bis 2,6 Kohlensäure. — Denn zwei Versuche lieferten in der

1. Röhre	21	Vol. Stickgas	auf	56	Vol. Kohlensäure	=1:2,6
2. -	21	-	-	56,5	-	=1:2,6
3. -	22	-	-	58	-	=1:2,6
4. -	25	-	-	65	-	=1:2,6
5. -	24	-	-	61	-	=1:2,5
6. -	21	-	-	52	-	=1:2,5

Das purpursaure Ammoniak enthält Krystallwasser, denn wenn es nur kurze Zeit an der Luft liegt oder etwas erwärmt wird, so zerfällt es zu einem bräunlichrothen Pulver. Ich habe versucht, die Menge desselben zu bestimmen, allein keine übereinstimmenden Resultate erhalten, welches wahrscheinlich darin seinen Grund hat, dafs schon durch kurzes Trocknen an der Luft bald mehr, bald weniger das Krystallwasser verloren geht.

Unterwirft man längere Zeit bei 100° getrocknetes purpursaures Ammoniak einer Analyse zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes auf dieselbe Weise, wie dieses bei der Harnsäure beschrieben worden, so erhält man

2,7 bis 2,8 Proc. Wasserstoff, denn ein Versuch lieferte auf 200 Salz 52, und ein zweiter 55 Wasser.

0,0625 gut ausgetrocknetes purpursaures Ammoniak lieferte, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 12° C. und 28″ B. 66 C. C. Gas. Diese auf 0° C. reducirt, geben 63,01 C. C.

Nimmt man an, das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff im purpursauren Ammoniak sey wie 1:2,5 oder 2:5, so erhält man für 0,0625 Gr.:

		und in 100 Th.
Stickstoff	0,0226962	=36,31
Kohlenstoff	0,0243147	=38,9
Wasserstoff	0,0016875	= 2,7
Sauerstoff	0,0138016	=22,09
	0,0625000	100,00

ein zweiter Versuch mit 0,003 Darmst. Lth. =0,046875 Gr. gab bei 4,8° C. und 27″ 7‴ B. 50 C. C. Diese auf 0° C. und 28″ B. reducirt, geben 47,36 C. C. Nach dieser Analyse erhält man:

		und in 100 Th.
Stickstoff	0,0170473	=36,37
Kohlenstoff	0,0182846	=39,02
Wasserstoff	0,0012652	= 2,7
Sauerstoff	0,0102779	=21,91
	0,046875	100,00.

Versucht man aus den Niederschlägen, die man erhält durch Fällen des purpursauren Ammoniaks mit essigsaurem Blei oder salpetersaurem Silber, das Mischungsgewicht der Purpursäure zu bestimmen, so bekommt man stets sehr abweichende Resultate. Verbrennt man den Silberniederschlag mit Kupferoxyd, so erhält man ein Gasgemenge von 1 Th. Stickgas auf 2,6 Th. Kohlensäure, also dasselbe, wie aus dem Ammoniaksalze selbst, woraus hervorgeht, dafs diese Körper Mischungen sind von verän-

änderlichen Mengen purpursauren Ammoniaks mit purpursaurem Silber- oder Bleioxydammoniak, wofür auch noch das spricht, dafs sie mit Kalk oder Kali schon in der Kälte Ammoniak entwickeln.

Ich habe oben angeführt, dafs wenn man purpursauren Ammoniak mit wäfsrigem Aetzkali erhitzt, die Flüssigkeit farblos wird, und dafs durch verdünnte Schwefelsäure aus dieser Flüssigkeit gelblichweifse, seidenglänzende Blättchen ausgeschieden werden. Dieses ist Prouts Purpursäure. Dieselbe ist in Wasser sehr schwer löslich, und ihre heifse Auflösung wird beim Erkalten weifslichtrüb. Von Weingeist und Aether wird sie nicht aufgenommen. In verdünnter Schwefel- und Salzsäure ist sie etwas löslicher, als in Wasser. Von erwärmtem Vitriol wird sie leicht aufgenommen, und Wasser scheidet sie unverändert aus. Heifses Vitriolöl zersetzt sie; — es entbindet sich viel Kohlensäure und wenig schweflige Säure; die Flüssigkeit ist kaum gefärbt, sie enthält Ammoniak, und Wasser scheidet nun nichts mehr aus. Ammoniak löst sie leicht auf; die wasserhelle Flüssigkeit wird, der Verdunstung an der Luft überlassen, oder bei gelindem Erwärmen, allmählig roth, bis zuletzt aus der völlig dunkelrothen Auflösung Krystalle von purpursaurem Ammoniak anschiefsen. Verdünnte erwärmte Salpetersäure löst sie ohne irgend eine Gasentbindung leicht auf, und bildet, langsam abgedampft, eine eigenthümliche krystallinische Verbindung, von welcher weiter unten die Rede seyn soll. Beim Erhitzen entwickelt die Purpursäure sehr viel cyanige Säure, wenig Blausäure, und es sublimirt neben wenig kohlensaurem Ammoniak eine ölige, bald festwerdende Substanz, die nach den wenigen Versuchen, die eine geringe Menge dieses Sublimats erlaubte, cyansaurer Harnstoff zu seyn scheint. Eine leichte Kohle bleibt zurück.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd giebt die Purpur-

säure ein Gasgemenge von 1 Th. Stickstoff auf 3 Th. Kohlensäure.

Denn es wurden erhalten:

1) auf 22 Stickgas 68 Kohlensäure =1:3
2) - 20 - 60. =1:3
3) - 21 - 59 - =1:2,8.

Die Purpursäure enthält kein Krystallwasser, denn längere Zeit bei 100° getrocknet, verliert sie Nichts von ihrem Gewichte.

184 Th. wohlausgetrockneter Purpursäure lieferte beim Verbrennen mit Kupferoxyd, nachdem sie auf dieselbe Weise, wie es bei der Harnsäure angegeben ist, mit Chlorcalcium über die Glocke der Luftpumpe gebracht worden war, 38 Wasser, welches auf 100 Säure 20 Wasser =2,2 Wasserstoff giebt.

0,1 Gr. trockner Purpursäure mit Kupferoxyd auf das sorgfältigste verbrannt, lieferte, bei 8,2° C. und 27″ 11‴ B., 93,5 C. C. Gas, diese auf 0° und 28″ reducirt =90,41 C. C.; eine zweite Analyse gab von derselben Menge Säure bei 13° und 28″ B. 94,5 C. C., diese reducirt =90,1 C. C. Das Mittel hiervon ist 90,252 C. C. für 0,1 Grm. Da die Purpursäure 1 Vol. Stickgas auf 3 Vol. Kohlensäure ausgiebt, so erhält man in jenem Gasgemenge:

22,568	C. C. Stickgas
67,689	C. C. Kohlensäure
90,252	

und in 0,1 Gr. sind enthalten:

		und in 100 Th.
Stickstoff	0,02844968	=28,45
Kohlenstoff	0,03657424	=36,58
Wasserstoff	0,00222222	= 2,22
Sauerstoff	0,03275386	=32,75
	0,10000000.	

Die Analyse des purpursauren Baryts, den man erhält durch Fällen des purpursauren Ammoniaks mit essigsaurem Baryt, lieferte im

				Mischgew. der Purpursäure.
1. Vers. von	650 Th.	204 schwefels. Baryts		=294,1
2. -	- 650 -	206	- -	=293,4
3. -	- 250 -	78	- -	=295,7
				=883,2.

Diese Resultate wurden durch Glühen des purpursauren Baryts und Verwandlung der geglühten Masse im schwefelsauren Baryt durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Des Mittel hiervon ist 294,4.

Berechnet man die quantitative Analyse der Purpursäure nach dieser Zahl, so erhält man:

		und in 100 Th. berechnet.	gefunden.
6 At. Stickstoff	= 84	=28,57	=28,45
18 - Kohlenstoff	=108	=36,73	=36,58
6 - Wasserstoff	= 6	= 2,04	= 2,22
12 - Sauerstoff	= 96	=32,66	=32,75
	194	100,00	100,00.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Purpursäure mit der des purpursauren Ammoniaks, so vermifst man eine stöchiometrische Uebereinstimmung. Der Grund hiervon liegt auf keinen Fall in den Analysen, denn diese wurden auf's Sorgfältigste angestellt, nach der oben angeführten Analyse des purpursauren Ammoniaks ist dasselbe zusammengesetzt aus:

4 Vol. Stickstoff
10 - Kohlenstoff
8 - Wasserstoff
4 - Sauerstoff

Zieht man hievon 1 At. Ammoniak ab und fügt 2 At.

Wasser zu, so erhält man sehr nahe die Zusammensetzung der Purpursäure, — allein, auch abgesehen davon, daſs eine solche willkührliche Annahme unerlaubt ist, so ist es sehr unwahrscheinlich, daſs die Purpursäure 2 Atome Wasser verliert, wenn sie sich mit Ammoniak verbindet.

Man könnte das purpursaure Ammoniak auch als eine eigenthümliche Verbindung der cyanigen Säure mit Kohlenwasserstoff betrachten, und die Purpursäure als eine Verbindung dieses cyanigsauren Kohlenwasserstoffs, wenn ich diesen Ausdruck wagen darf, mit einer andern durch die Zersetzung eines Theils jenes Körpers durch Kali erzeugten Säure, die auf 1 Stickstoff 4 Kohlenstoff enthalten müſste. — Dieses sind aber nur Vermuthungen, und da ich nur durch den Mangel an Harnsäure verhindert bin, die Untersuchung über diesen Gegenstand weiter fortzusetzen, so wünsche ich nicht, daſs man sie eher für geendet ansehen möge, als bis jeder Widerspruch in den Resultaten gelöst ist, welches, sobald ich mir wieder hinlängliches Material werde verschafft haben, geschehen soll.

Es findet sich oben angegeben, daſs die Purpursäure in verdünnter erwärmter Salpetersäure ohne die geringste Gasentwicklung leicht löslich ist. Wenn man diese Auflösung gelinde abdampft, so erhält man kleine rhomboëdrische Krystalle, welche eine eigenthümliche Verbindung der Salpetersäure mit Purpursäure sind. Sie besitzen einen sehr sauren zusammenziehenden Geschmack. An der Luft röthen sie sich und verwittern; gelinde erhitzt entwickeln sie salpetrigsaure Dämpfe und werden dunkelroth. Sie sind in Wasser und Weingeist leicht löslich. Kali löst sie zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit auf, aus der verdünnte Schwefelsäure unveränderte Purpursäure fällt. — Dampft man die Auflösung in Kali ab, so erhält man Krystalle von Salpeter, und, wenn das Kali nicht im Ueberschusse angewendet wurde, eine rothe zerflieſsliche Masse, welche, mit mehr Kali erhitzt,

gelb wird, indem sie Ammoniak entbindet. In Ammoniak löst sich diese Verbindung der Salpetersäure mit Purpursäure leicht auf. Ueberläfst man die Auflösung sich selbst, so scheiden sich gelblichweifse Flokken ab, die Salpetersäure, Ammoniak und Purpursäure enthalten. Diese Flocken sind die erythrische Säure von Brugnatelli, wenigstens verhalten sie sich dieser sehr ähnlich. Mit Ammoniak erhitzt, werden die Krystalle der salpetersauren Purpursäure dunkelroth. Kalk- und Barytsalze fällen ihre wäfsrige Auflösung nur, wenn zuvor mit Ammoniak neutralisirt wurde. Die Niederschläge sind weifs und gelatinös. Essigsaures Blei bewirkt sogleich Fällung, die bei Zusatz von Ammoniak zunimmt. Der weifse Niederschlag wird beim Erhitzen oft roth.

Man erhält diesen Körper gleichfalls, wenn man nach Quesneville's Angabe verfährt, und reine Harnsäure in verdünnter Salpetersäure bei der Eiskälte auflöst. Diefs erfolgt mit sehr geringer Gasentwicklung. Es wird sodann mit Ammoniak neutralisirt und mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag, den man hierbei erhält, ist immer weifs, wenn die Auflösung der Harnsäure langsam und ohne Wärmemitwirkung vor sich ging. War aber die Salpetersäure zu concentrirt, so erhitzt sich das Ganze mehr oder weniger, trotz der Abkühlung. In diesem Falle fällt der Niederschlag rosenroth aus, indem sich etwas purpursaures Bleioxydammoniak erzeugt. Der weifse Niederschlag enthält, auch wenn er noch so gut ausgewaschen worden ist, neben purpursaurem Bleioxyd stets basisch salpetersaures Bleioxyd. Deshalb erhält man nach der Zersetzung desselben vermittelst Schwefelwasserstoff beim Abdampfen des Filtrats Krystalle von salpetersaurer Purpursäure. Diese Zusammensetzung wird erwiesen durch die Verbrennung mit Kupferoxyd, welche ein Gasgemenge von 1 Stickstoff auf 1,5 Kohlensäure liefert. Wie schon oben angeführt worden, so erhält man nach der Angabe

Quesneville's, wenn die Zersetzung durch Hydrothionsäure dann unterbrochen wird, wenn alles Blei ausgefällt ist, rothe Säure, die bei fortgesetzter Einwirkung des Schwefelwasserstoffs weiſs wird, weil, wie er sagt, das rothe Pigment durch einen Ueberschuſs der Hydrothionsäure mit gefällt würde. Allein da sein Niederschlag roth war, also Ammoniak enthielt, so muſste er bei früher Unterbrechung des Einströmens der Hydrothionsäure neben salpetersaurer Purpursäure auch noch purpursaures Ammoniak erhalten. Dieses letztere aber wird, wie wir oben gesehen haben, durch Hydrothionsäure in Schwefelammonium und Purpursäure zerlegt. Deshalb konnte die mit einem Ueberschusse des Schwefelwasserstoffs behandelte Auflösung keine rothe Säure mehr geben.

Man kann sich die salpetersaure Purpursäure auch noch auf folgende Weise bereiten, sie enthält aber sehr oft dann etwas Kali, wenn die Harnsäure nicht völlig rein war, die man hierzu anwendete. Erwärmt man nämlich 4 Th. Harnsäure mit 5 Th. Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt ist, gelinde, so erfolgt bald unter sehr lebhaftem Aufbrausen, wobei man die Entbindung von etwas salpetriger Säure wahrnimmt, die Auflösung der Harnsäure. Dampft man nun langsam ab, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Krystalle zeigen, so erhält man nach dem Erkalten eine weiſse krystallinische Salzrinde, die, wenn sie von Kali frei ist, in Wasser leicht aufgelöst wird. Dieselbe röthet sich an der Luft und beim Erwärmen, und zeigt überhaupt alle die Charaktere der oben beschriebenen Krystalle.

Wird Purpursäure oder salpetersaure Purpursäure mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure erhitzt, so erfolgt eine sehr lebhafte Entwicklung von Kohlensäure und salpetriger Säure. Die Flüssigkeit enthält Ammoniak, und nach dem Abdampfen erhält man sehr oft groſse weiſse Rhomboëder, die von einer gelben, beim Erhitzen

rothwerdenden, zerfliefslichen Masse umhüllt sind. Diese letztere enthält, neben Purpursäure, Kleesäure, Ammoniak und einem Ueberschufs von Salpetersäure, und kann durch wiederholtes Abdampfen mit concentrirter Salpetersäure in jene Krystalle verwandelt werden. Diese Substanz ist man leicht geneigt für eine besondere Säure zu halten; allein man findet bald, dafs es eine purpursaure Verbindung ist, denn sie wird bei gelindem Erhitzen roth, und wenn man ihre Auflösung mit essigsauren Baryt kocht, so fällt ein weifses Pulver nieder, indem die Flüssigkeit röthlich wird. Das Niedergefallene ist nichts anderes, als kleesaures Baryt, und in der Auflösung befindet sich purpursaurer Baryt. Die Krystalle selbst sind demnach eine Verbindung von Purpursäure mit Kleesäure. Erwärmt man dieselben mit wenig wäfsrigem Kali, so erhält man ein körniges, schwerlösliches Salz, das sich wie kleesaures Kali verhält, und das umgeben ist von einer rothen zerfliefslichen Masse, welche, mit mehr Kali erhitzt, Ammoniak entwickelt und gelb wird. In Ammoniak lösen sich die Krystalle leicht auf und bei gelindem Abdampfen erhält man in feinen, langen Nadeln ein weifses Salz, das beim Erwärmen roth wird, und Kleesäure enthält. Mit Vitriolöl erhitzt, giebt diese Verbindung der Kleesäure mit Purpursäure Kohlenoxydgas. Mit Kupferoxyd verbrannt, liefert sie ein Gasgemenge von 1 Stickgas auf 4 Kohlensäure.

Versucht man die Vauquelin'sche Säure darzustellen, indem man nach seiner Angabe 1 Harnsäure mit mehr als 2 Th. Salpetersäure längere Zeit erhitzt, dann mit Kalkmilch fällt und den Niederschlag mit Kleesäure zersetzt, in dem Verhältnisse, wie er dieses angiebt, so erhält man nichts als eine Verbindung von Purpursäure mit Kleesäure, die aber mehr Kleesäure enthält, als die oben beschriebene, denn beim Verbrennen mit Kupferoxyd erhält man ein Gas, das auf 1 Stickstoff 5 bis 7 Kohlensäure enthält.

Man kann sich eine ähnliche Verbindung künstlich bereiten, wenn man Purpursäure in Kleesäure, die sehr wenig Salpetersäure enthält, bis zur Sättigung durch Kochen auflöst. Nach dem Abdampfen schiefsen kleine sechsseitige Säulen an, die beim Erhitzen roth werden, sich mit verdünnter Salpetersäure ohne Zersetzung abdampfen lassen, und überhaupt alle die Eigenschaften der Vauquelin'schen Säure besitzen.

Salpetersäurefreie Kleesäure löst die Purpursäure nicht auf. Wenn daher Brugnatelli seine Säure wirklich auch mit Kleesäure darstellte, so war dieses nur möglich, weil sie Salpetersäure enthielt.

Erhitzt man Harnsäure mit so viel verdünnter Salpetersäure, bis die zuletzt zugesetzte Menge kein Aufbrausen mehr veranlafst, und fügt man jetzt Ammoniak zu, so scheiden sich zuweilen noch Krystalle von purpursaurem Ammoniak aus; — gewöhnlich aber geschieht dieses nicht, sondern es fallen gelbe oder gelblichrothe gelatinöse Flocken, die, sich selbst überlassen, zum Theil sich in gelblichweifse körnige Krystalle vereinigen. Werden diese Flocken wiederholt mit wenig Wasser ausgewaschen, dann in Wasser aufgenommen, indem sie sich leicht lösen, und mit Bleiessig gefällt, so erhält man einen gelblichen Niederschlag. Wird dieser durch Hydrothionsäure zersetzt und das Filtrat abgedampft, so erhält man Krystalle von kleesaurer und salpetersaurer Purpursäure. Die vom Blei-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält Ammoniak. Jene Flocken sind also entweder eine Verbindung oder ein Gemenge von kleesaurem, salpetersaurem und purpursaurem Ammoniak.

Bei allen den verschiedenen Zersetzungen der Harnsäure, die von den Chemikern beschrieben wurden, haben dieselben stets einen Körper übersehen, der sich jederzeit bildet, und dessen Bildung, obgleich man sie nicht unerwartet nennen kann, dennoch gewifs merkwürdig ist. Behandelt man nämlich irgend eine Auflösung der Harn-

säure in Salpetersäure kochend mit Bleioxydhydrat so lange, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und dampft man die filtrirte Flüssigkeit langsam ab, so erhält man eine schmierige, zerfliefsliche, gelbliche Masse. Wird diese mit starkem Weingeist ausgezogen und die weingeistige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schiefsen lange weifse und 4seitige Säulen daraus an. Diese Krystalle besitzen einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Beim Erhitzen entwickeln sie viel Ammoniak, es sublimirt wenig kohlensaures Ammoniak und ein graulichweifser Körper bleibt zurück, der bei stärkerer Hitze sich vollständig verflüchtigt. Aus der concentrirten wäfsrigen Auflösung dieser Krystalle fällt Salpetersäure weifse glänzende Schuppen. Dieser Körper ist nichts anderes, als Harnstoff, Sehr oft ist derselbe noch mit einer gelblich zerfliefslichen Substanz verunreinigt, von der man ihn durch wiederholtes Behandeln mit Salpetersäure und kohlensaurem Baryt befreien kann. Diese zerfliefsliche Substanz wurde stets in so geringer Menge erhalten, dafs eine Untersuchung mit derselben nicht möglich war. Diese soll jedoch in einer spätern Arbeit nachgeholt werden, wenn ich mir durch Zersetzung von viel Harnsäure eine hinlängliche Quantität desselben werde verschafft haben.

Die Entstehung des Harnstoffs auf dem angedeuteten Wege kann um so weniger auffallen, da Prof. Liebig gefunden hat, dafs der reine Harnstoff durch anhaltendes Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure durchaus nicht und durch concentrirte Salpetersäure nur sehr schwer zersetzt wird, und dafs sich der salpetersaure Harnstoff kochend abdampfen und krystallisiren läfst, ohne die geringste Veränderung zu erleiden.

II. *Ueber die Milchsäure; von J. J. Berzelius.*

(Aus dessen Lehrbuch, Th. IV. S. 699. des Originals.)

Leopold Gmelin, dessen umsichtsvolle Arbeiten einen so ausgezeichneten Platz in der Thierchemie einnehmen, hat sich fast an die Spitze Derjenigen gestellt, welche die Milchsäure entschieden für Essigsäure halten. Er scheint hiezu vor Allem dadurch veranlafst worden zu seyn, dafs er bei der Destillation milchsäurehaltiger Flüssigkeiten ein Destillat bekam, welches Lackmuspapier schwach röthete, und welches, mit Barythydrat gesättigt und abgedunstet, ein weifses Häutchen hinterliefs, aus dem er mit Schwefelsäure den Geruch von Essigsäure entwickeln konnte.

Ich habe diese Destillationen wiederholt, und ganz dasselbe Resultat wie Leop. Gmelin erhalten; allein ich habe beim Vermischen des Salzes mit Schwefelsäure niemals einen Geruch nach Essigsäure oder, genauer gesprochen, einen sauren Geruch verspürt; diefs war nur dann der Fall, wenn das Destillat Salzsäure enthielt, denn jedesmal, wenn mir die Mischung nach Essigsäure zu riechen schien, gab sie, nach Verdünnung mit Wasser und Vermischung mit salpetersaurem Silberoxyd, einen deutlichen Niederschlag von Chlorsilber. Als ich reine, in Wasser gelöste Milchsäure der Destillation unterwarf, erhielt ich ein Destillat, welches das Lackmuspapier röthete, und, bei gelinder Wärme abgedunstet, Milchsäure hinterliefs. Ich glaubte nun das Räthsel in der Annahme gelöst zu finden, dafs die Milchsäure, gleich der Boraxsäure, in geringer Menge überdestillire. Ich vermischte deshalb milchsaures Kali mit Weinsäure in geringem Ueberschufs und destillirte diefs Gemenge mit aller Vorsicht, bis etwas mehr als $\frac{9}{10}$ übergegangen war. Das Destillat, darauf abgedunstet, gab Milchsäure; als es aber ganz abgeraucht wurde, erschienen Krystalle darin, die, bei Auflösung in

Alkohol, eine Spur von saurem weinsaurem Kali zurückliefsen.

Hieraus geht hervor, wie selten es bei einem so niedrigen Destillationsapparat, wie eine Glasretorte, ganz gelingt zu verhindern, dafs eine Portion des feinen Nebels, der aus dem Springen der Bläschen beim Kochen entsteht, mit den Wasserdämpfen in den Retortenhals und von da in das Destillat übergeführt werde. Das Destillat verliert beim Umdestilliren alle Spur von Säure, was nicht geschehen könnte, wenn die darin befindliche Säure Essigsäure wäre. Dasselbe Verhalten zeigt sich in noch höherem Grade bei der Destillation von thierischen Flüssigkeiten, die oft so schleimig sind, dafs sie während der ganzen Destillation mit überzugehen drohen. Zu diesen Bemerkungen mufs ich noch hinzufügen, dafs man bei dem von Gmelin angeführten Versuch niemals mit Baryt ein krystallisirtes Salz bekommt, welches doch mit destillirter Essigsäure immer der Fall ist.

Das Angeführte betrifft nur die leicht zu beantwortende Frage: Ob die Milchsäure ganz einfach Essigsäure sey, die durch Destillation mit Wasser gereinigt werden könne; — eine Frage, die bestimmt mit *Nein* beantwortet werden mufs. Bedeutend verschieden von ihr ist die andere: Ob sich die Milchsäure zur Essigsäure verhalte, wie die Schwefelweinsäure zur Schwefelsäure; denn bei dieser Frage hört die Milchsäure nicht auf eine selbstständige Säure zu seyn, und der Name Essigsäure kann ihr nicht mehr beigelegt werden. Aus diesem letzten Gesichtspunkte betrachtet, müfste die Milchsäure sich wirklich in Essigsäure und in einem Thierstoff zerlegen lassen, auf eine solche Weise, dafs das Abgeschiedene kein Product, sondern deutlich ein Educt wäre. Denn es ist klar, dafs, wenn diefs nicht ginge, die Milchsäure als eine eigenthümliche Säure betrachtet werden mufs, da kein Grund vorhanden ist, sie für etwas anderes anzusehen.

Ich stellte deshalb einige Versuche gemäfs der Idee an, dafs die Milchsäure eine Verbindung von Essigsäure mit einem nicht flüchtigen, von ihr aber trennbaren Thierstoffe sey; allein alle diese fielen verneinend aus, daher ich nur die anführen werde, die meiner Meinung nach am meisten beweisen. Wie bekannt, ist das essigsaure Ammoniak so flüchtig, dafs es, in Wasser gelöst, mit demselben überdestillirt. Ich hatte ferner gefunden, dafs der Extractivstoff, welcher der Milchsäure und ihren Salzen mitfolgt, sich braun brennen läfst, ohne dafs die milchsauren Salze zersetzt werden. Ich erhitzte deshalb Milchsäure, so concentrirt als sie durch Verdunstung im Wasserbade erhalten werden kann, möglichst nahe bis zu der Temperatur, bei der der Extractivstoff braun wird, und leitete in einem ziemlich raschen Strom eine volle Stunde lang Ammoniakgas über sie hinweg. Dann wurde die Erwärmung eingestellt und das Ammoniakgas durch Wasserstoffgas aus dem Apparate getrieben. Die herausgenommene Masse roch nach gebratenem Häring und war braun, aber durchsichtig, röthete das Lackmuspapier und schmeckte sauer, hinterher aber salzig, von etwas absorbirtem Ammoniak, durch das sie in ein saures Salz verwandelt worden war. Es geht hieraus hervor, dafs die Milchsäure keine Essigsäure enthält, die bei einer Temperatur, welche der worin Thierstoffe zersetzt zu werden anfangen, nahe kommt, und welche die, bei der die Essigsäure verfliegt, weit übersteigt, sich in einer Atmosphäre von Ammoniakgas verflüchtigen läfst, zu welchem doch die Essigsäure wohl eine gröfsere Verwandtschaft haben mufs als zu einem Thierstoffe.

Dessen ungeachtet ist es nicht so leicht, den Thierstoff, welcher die Milchsäure verunreinigt, abzuscheiden, obgleich er, nach meiner Ueberzeugung, den Salzen derselben nur dadurch anhaftet, dafs er mit ihnen ein gemeinschaftliches Lösemittel besitzt, und die Salze eine gar zu geringe Neigung haben, sich durch Krystallisation von ihm zu trennen.

Folgende Methoden geben, wie ich gefunden, eine reinere Milchsäure, als die früher angewandten, obgleich noch keine vollkommen reine.

a) Das saure alkoholische Extract aus den Flüssigkeiten der Milch oder des Fleisches löse man in concentrirtem Alkohol auf und vermische die Flüssigkeit mit einer Lösung von Weinsäure in Alkohol von gleicher Stärke so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, setze darauf noch Weinsäure in Ueberschufs hinzu, und lasse das Gemenge 24 Stunden an einem kalten Orte stehen, damit sich alles darin zurückgehalteue doppelt-weinsaure Salz absetze. Man verdunste den Alkohol, löse den Rückstand in Wasser, und setze mit Wasser abgeriebenes kohlensaures Bleioxyd hinzu, so lange als noch etwas aufgelöst wird und bis die Lösung süfs schmeckt, darauf behandle man sie erstlich mit Blutlaugenkohle und dann, zur Fortschaffung des Blei's, mit Schwefelwasserstoffgas. Nachdem diefs geschehen ist, dunste man die Flüssigkeit ab, bis alles Schwefelwasserstoffgas vertrieben ist, und vermische sie dann mit frisch bereitetem, wohlgewaschenem und noch feuchtem Zinnoxydulhydrat, mit dem man sie unter bisweiligem Umschütteln mehrere Tage stehen läfst. Das hiebei entstandene basisch milchsaure Zinnoxydul, gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, giebt die reinste Milchsäure, welche ich habe erhalten können.

Allein auf diese Weise erhält man nur einen Theil der Säure; eine nicht unbedeutende Menge derselben bleibt in der Flüssigkeit zurück, und es ist mir nicht bekannt, ob diese Säure eine andere Säure ist, und folglich die Milchsäure durch diese Behandlung in zwei verschiedene Säuren zerlegt wird, oder: ob die Milchsäure mit Zinnoxyd ein in Wasser lösliches Salz giebt, welches vom Oxydul nicht zerlegt wird, denn wenn man die mit Zinnoxydul digerirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, fällt Schwefelzinn im Maximo nieder. Versucht

man, durch Digestion in starker Wärme, die Ausbeute an Milchsäure zu vergröfsern, oder fällt man ein milchsaures Alkali mit Zinnchlorür, so vereinigen sich Extraktivstoff und Milchsäure gemeinschaftlich mit dem Zinnoxydul, obgleich ein grofser Theil des ersterem doch in der Flüssigkeit zurückbleibt.

b) Die freie Säure des alkoholischen Extractes sättige man genau mit kohlensaurem Kali oder Natron, trockne die Lösung ein, und erhitze die Masse auf einer Sandkapelle, bis sie schmilzt, braun wird, und urinös riecht. Wenn dieser Geruch von dem nach gebratenem Häring oder gebratenem Fleisch ersetzt wird, nehme man die Masse vom Feuer, löse sie in Wasser, behandle sie mit Blutlaugenkohle bis sie farblos wird, filtrire, verdunste zur Trockne, löse das Salz in Alkohol, zerlege es mit Weinsäure, schaffe diese auf die zuvor angegebene Weise durch kohlensaures Bleioxyd fort, schlage dieses mit Schwefelwasserstoffgas nieder, und verdunste die Säure. Hiedurch bekommt man sie farblos, allein sie enthält noch ein durch die Blutlaugenkohle entfärbtes Extract, und ist minder rein als die mit Zinnoxydul erhaltene.

Die Milchsäure, auf diese oder jene Weise erhalten, ist farblos, ohne Geruch, und von einem beifsend sauren Geschmack, der bei Zusatz von Wasser sehr rasch abnimmt, so dafs er nach einiger Verdünnung kaum mehr zu schmekken ist. Bei 100° C. verdunstet, bis sie Nichts mehr verliert, ist die mit Zinnoxydul bereitete Säure trägflüssig wie ein zähes Oel; die auf die zweite Art erhaltene kann man sogar mit dem Gefäfse umkehren, ohne dafs sie ihre Stellung ändert. Beide zerfliefsen an der Luft; die erstere wird flüssig, die letztere syrupsartig. Wird sie stark erhitzt, so bräunt sie sich, kommt in gelindes Kochen, und giebt einen erstickenden Geruch, ähnlich dem von erhitzter Oxalsäure, darauf schwärzt sie sich, schwillt auch, riecht vegetabilisch brenzlich und hinterläfst endlich eine poröse Kohle. Sie löst sich in Alko-

hol in allen Verhältnissen, in Aether aber nur in geringer Menge.

Ihre Salze sind im reinen Zustand so gut wie unbekannt. Die von Scheele beschriebenen waren sämmtlich gummiähnlich und unkrystallisirbar, bis auf das Talkerdesalz und das durch Auflösung vom Zink in der Säure gebildete Salz, welche in Krystallen erhalten wurden. Eben so habe ich die meisten von ihnen gefunden. Sie lösen sich im Allgemeinen in Alkohol, durch die Verbindung mit verschiedenen extractiven Thierstoffen aber zuweilen ziemlich langsam. Auch werden sie in Alkohol ziemlich träglöslich, wenn ein Ueberschufs der Basis hinzukommt; wird dieser aber gesättigt, lösen sie sich leicht. Bei trockner Destillation geben sie eine säuerliche Flüssigkeit, im Geruche der von weinsauren Salzen etwas ähnlich, brenzliches Oel und Gase.

Milchsaures Kali, bereitet mit der durch Zinnoxydul gereinigten Säure, giebt, bei 80° C. verdunstet, eine krystallinische Salzmasse, welche an der Luft feucht und flüssig wird.

Milchsaures Natron, von eben der gereinigten Säure, giebt keine Anzeigen von Krystallisation, so lange die Säure vorwaltet; wenn man es aber mit kohlensauren Natron übersättigt, eintrocknet und in Alkohol löst, bekommt man bei Verdunstung in einer Temperatur von +50° C. ein krystallinisches Salz, bedeckt mit einer harten, farblosen, durchsichtigen Masse, welche an der Luft feucht wird.

Milchsaures Ammoniak, welchem man bei der Verdunstung einen Ueberschufs von Ammoniak erhält, giebt Anzeigen von Krystallisation. Das Ammoniak geht sodann fort und läfst ein zerfliefsliches saures Salz zurück. Bei der Destillation verliert es den gröfsten Theil seines Ammoniaks, ehe die Säure noch anfängt zersetzt zu werden, wás schon Scheel beobachtet hat.

Die Salze von *Baryt-* und *Kalkerde* sind nur un-

ter der Gestalt durchsichtiger, gummiähnlicher, nicht zerfliefslicher Massen bekannt. Das *Talkerdesalz*, in gelinder Wärme verdunstet, schiefst in körnigen Krystallen an, was auch schon von Scheele bemerkt worden ist, allein bei schneller Verdunstung bildet es eine gummiähnliche, nicht zerfliefsende Masse. *Milchsaures Talkerde-Ammoniak* schiefst in nadelförmigen Prismen an, welche sich an der Luft nicht verändern. Man kann es dadurch erhalten, dafs man eine Lösung des Talkerdesalzes so lange mit verdünntem Ammoniak versetzt als noch ein Niederschlag entsteht, darauf filtrirt und verdunstet.

Milchsaures Bleioxyd giebt auch ein gummiartiges Salz; allein als ich einmal eine syrupsdicke Lösung lange stehen liefs, erhielt ich ein körniges Salz, welches, nachdem es mit Alkohol schnell von der syrupartigen Lösung abgeschieden worden, beim Trocknen leicht und silberglänzend wurde, wie ein mit Alkohol niedergeschlagenes Blutlaugensalz. Es verändert sich nicht an der Luft nnd löst sich in Alkohol. Im Allgemeinen hat die Milchsäure die Eigenschaft, ein in Alkohol lösliches Bleisalz zu geben, durch welches Kennzeichen sie sich deutlich von einer Menge anderer Säuren unterscheidet. Wenn das neutrale Salz mit etwas kaustischem Ammoniak versetzt wird, so fällt ein basisches Salz nieder. Diefs wird auch durch Digestion mit überschüssigem Bleioxyd erhalten, wobei dieses aufschwillt und sehr voluminös wird. Diefs Salz ist sehr tráglöslich in Wasser und mehrentheils gefärbt, weil es vorzugsweise den Extractivstoff bindet; seine Lösung in Wasser wird durch die Kohlensäure der Luft getrübt, reagirt alkalisch und schmeckt zusammenziehend. Kocht man es mit Wasser und filtrirt die Lösung siedend heifs, so schlägt sich der gröfste Theil des Aufgelösten in Form eines hellgelben Pulvers nieder. Trocknet man dieses basische Salz, so wird es mehlig

und

und zart im Anfühlen, und, wenn man es an einem Punkt anzündet, so verglimmt es wie Zunder, und läfst Blei zurück, gröfstentheils reducirt und etwa 83 Proc. vom Gewicht des Salzes an Bleioxyd entsprechend.

Milchsaures Kupferoxyd ist grün und schiefst nicht an. *Milchsaures Zinkoxyd* krystallisirt nach Scheele. *Milchsaures Eisenoxyd* ist rothbraun, gummiartig und unlöslich in Alkohol. *Milchsaures Quecksilberoxydul* ist zerfliefslich und löst sich in Alkohol, wird aber dabei leicht zersetzt, indem es einen Niederschlag von kohlensaurem Quecksilberoxydul giebt, und die Flüssigkeit einen Aethergeruch annimmt. *Milchsaures Quecksilberoxyd* ist roth, gummiartig und zerfliefslich. Es setzt nach einigen Wochen ein halbkrystallinisches, noch ununtersuchtes Pulver ab. *Milchsaures Silberoxyd* trocknet zu einer gummiartigen, durchscheinenden, weichen Masse ein, welche einen scharfen Metallgeschmack hat, in Alkohol löslich ist, sich aber dabei etwas zersetzt, beim Eintrocknen grüngelb und bei Wiederauflösung in Wasser roth wird. Es setzt dann einen braunen silberhaltigen Niederschlag ab.

Diese Beschreibung gilt ausdrücklich nur für die mit Alkoholextract mehr oder weniger verunreinigten milchsauren Salze. Im reinen Zustande sind sie, wie man annehmen kann, noch unbekannt. Diejenigen, welche sich in Zukunft mit diesem Gegenstande beschäftigen, müssen ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich darauf richten, ob das was hier Milchsäure genannt worden ist, ein Gemenge von zwei Säuren sey, die einander ähnlich sind, aber doch verschiedenartige Salze geben.

III. *Ueber den Käsestoff und die Milch, und deren neue Nutzanwendungen; von Hrn. H. Braconnot.*

(Mit einigen Abkürzungen aus den *Annal. de chim et de Phys. T. XLIII. p.* 337.)

Der Käsestoff, der nahrhafteste Bestandtheil der Milch, ist seiner Natur nach keinesweges gehörig bekannt. Nach Hrn. Berzelius ist der frisch durch eine Säure ausgeschiedene Käse mittelst kohlensauren Baryts oder Kalks in Wasser löslich. Verdampft man diese Flüssigkeit in gelinder Wärme, so überzieht sie sich mit einem Häutchen, und man erhält endlich einen in Wasser unlöslichen, Rückstand, welcher keinesweges, wie der schwedische Chemiker glaubt, durch Wirkung der Luft auf den gelösten Käsestoff erzeugt wird, sondern das Resultat der Verbindung dieses letzteren mit den angewandten Erdsalzen *). Nach Hrn. Chevreul ist der Käsestoff, im Zu-

*) Da der Verfasser sich auf Hrn. Berzelius beruft, so ist es wohl nicht unpassend, hier einzuschalten, was Letzterer im 4. Theile der neuen Ausgabe seines Lehrbuchs (dessen Uebersetzung bis jetzt noch nicht erschienen ist) von den Eigenschaften des Käsestoffs sagt.

Der Käsestoff befindet sich gröfstentheils im aufgelösten Zustande in der Milch, und es ist noch nicht mit Sicherheit bekannt, ob der Stoff, welcher mit der Butter den emulsiven Bestandtheil der Milch ausmacht, in seinem Verhalten ganz mit dem aufgelösten Käsestoff übereinstimmt. Um den Käsestoff darzustellen, vermischt man abgerahmte Milch mit verdünnter Schwefelsäure, welche sich mit dem Käsestoff verbindet und ihn in Form eines weifsen Coagulums niederschlägt. Man bringt ihn auf ein Filtrum, zerrührt ihn und befreit ihn durch Waschen mit Wasser von den Molken, worauf man ihn mit Wasser und kohlensaurer Kalk- oder Baryterde anrührt und digerirt. Die Säure verbindet sich hiebei mit der Erde, und der Käsestoff, welcher frei wird, löst sich im Wasser auf, und wird durch

stande der Reinheit, sehr löslich in Wasser, und aus diesem nach Art des Eiweifses durch Wärme abscheidbar; was diesen Chemiker veranlafst, mit Scheele, beide Substanzen für identisch zu halten, wiewohl sie keinesweges mit einan-

Filtriren von dem Erdsalze und dem darin zurückgebliebenen Butterfett abgesondert. Die durchgegangene Flüssigkeit ist blafsgelb und etwas schleimig, wie Gummiwasser. Bei ihrer Verdunstung riecht sie wie gekochte Milch und überzieht sich allmälig mit einer weifsen Haut, welche sich gerade so wie bei dieser abziehen läfst. Nach dem Eintrocknen bleibt der Käsestoff in Form einer bernsteingelben Masse zurück, welche in Wasser wieder löslich ist. Seine Auflösung in Wasser wird von Säuren coagulirt, selbst von Essigsäure, besonders wenn sie warm ist. Auch der Alkohol löst den Käsestoff, kochend mehr als kalt, weshalb sich der Ueberschufs beim Erkalten absetzt.

Der Käsestoff verhält sich zu Säuren fast wie das Eiweifs. Er giebt mit weniger Säure eine im Wasser lösliche, und mit mehr Säure eine schwerlösliche Verbindung, aus der sich die Säure auswaschen läfst, so dafs sie löslich wird. Seine hauptsächlichste Verschiedenheit vom Eiweifs besteht darin, dafs er von der Essigsäure gefällt wird. Dieser Niederschlag kann zwar in Essigsäure aufgelöst werden, erfordert aber dazu eine gröfsere Menge Säure als das Eiweifs und der Faserstoff. Die löslichen Verbindungen des Käsestoffs mit Säuren werden durch Cyaneisenkalium gefällt.

Auch mit Alkalien verbindet sich der Käsestoff unverändert, es sey denn, sie würden in concentrirter Lösung, in Ueberschufs und unter Erwärmung angewandt; dann wird er braun, haucht Ammoniak aus, und die Flüssigkeit enthält Schwefelkali. Eben so verbindet sich der Käsestoff mit den alkalischen Erden. Mit einer geringeren Quantität der Erde ist die Verbindung löslich, und die Kohlensäure der Luft scheidet die Erde von ihr ab. Eine solche Verbindung von Käsestoff mit Kalkerde scheint in der Milch enthalten zu seyn. Wenn dagegen der Käsestoff mit einem Ueberschufs vom Erdhydrat versetzt wird, so bildet sich eine basische, in Wasser wenig lösliche und sehr voluminöse Masse, welche durch Kochen mit Wasser allmälig auf die Weise zersetzt wird, dafs sich ein in Wasser löslicher extractivartiger Stoff bildet, aus dem die Kalkerde durch Oxalsäure niedergeschlagen werden kann. Die Auflösung des Käsestoffs in Wasser wird von allen den Erd- und Metallsalzen gefällt, welche das nicht coagulirte Eiweifs fällen, und der Gerbstoff schlägt

der verwechselt werden dürfen. Uebrigens stellt der Käsestoff durch seine Neigung, sich mit verschiedenen Körpern zu verbinden, seiner Isolirung grofse Schwierigkeiten in den Weg, was indefs durchaus nicht überraschen

ihn sowohl aus seiner wäfsrigen, wie aus seiner weingeistigen Lösung nieder.

Der Käsestoff ist wie seine nahen Verwandten, der Faserstoff und das Eiweifs, zweier Zustände fähig, des coagulirten und des nicht coagulirten. Was ich bisher anführte, betraf den nicht coagulirten. Der coagulirte wird nicht durch Aufkochen hervorgebracht, sondern auf eine dem Käsestoff ganz eigenthümliche Weise. Er tritt nämlich ein, wenn man eine Auflösung des Käsestoffs in Wasser oder auch gewöhnliche Milch mit der Schleimhaut vom Magen junger Kälber, dem sogenannten Lab, gelinde erhitzt. Auf welche Weise der Lab diefs Coagulum bewirkt, ist zu erklären ganz unmöglich. Man hat es für so natürlich gehalten, dafs die in den Absonderungsgefäfsen der Schleimhaut zurückgebliebene Säure des Magensafts diese Wirkung hervorbringe, allein das Verhalten gewinnt ein ganz anderes Ansehen, wenn man die verhältnifsmäfsigen Mengen von Milch und Lab betrachtet, welche bei der Bereitung des Käses angewandt werden.

Um hierüber eine positivere Kenntnifs zu erhalten, als sich von einer technischen Erfahrung ableiten läfst, wusch ich die Schleimhaut eines Kälbermagens mit kaltem Wasser sehr gut aus und trocknete sie dann. Ein Gewichtstheil von ihr wurde darauf in 1800 Gewichtstheile abgerahmter Milch gelegt, mit ihr langsam bis 50° C. erwärmt, und so lange in dieser Temperatur erhalten, bis die Gerinnung vollendet war; sie geschah so vollständig, dafs nur noch eine Spur von Käse in den abfiltrirten Molken zu finden war. Der Lab wurde nun herausgenommen, abgespült und getrocknet; er wog jetzt 0,94. Hieraus ist klar, dafs wenn auch die unbedeutende Menge, welche der Lab an Gewicht verlor, sich gänzlich mit dem Käsestoff verbunden hätte, durch diese Verbindung dennoch nicht das Coaguliren erklärt werden könnte, da die hinzugekommene Menge ganz unbestimmbar ist.

Die Verbindungen des coagulirten Käsestoffs mit Säuren gleichen durchaus denen des nicht coagulirten; allein, nach Fortnahme der Säure durch kohlensauren Kalk, löst sich der Käsestoff nicht auf.

Offenbar sind die beiden Zustände, der lösliche oder unge-

kann, sobald man, was bisher nicht geschehen ist, seine wahre Natur erkannt hat. Ich hoffe bald zu zeigen, dafs dieser Körper aus seiner Auflösung in Wasser durchaus nicht durch die Wärme zum Gerinnen gebracht wird, und dafs er alle Kennzeichen der Säuren besitzt, wiewohl er auch mit diesen und selbst mit den meisten Neutralsalzen Verbindungen und zwar unlösliche eingeht. Ich glaube indefs zuvor ein Product kennen lehren zu müssen, dafs für die Künste sehr nützlich werden kann.

Vom löslichen Käsestoff, in Betracht seiner technischen Anwendungen.

2500 Grm. Dickmilch oder weifsen Käses, wie er bei uns zu Markte gebracht wird, wurden auf einige Zeit der Siedhitze ausgesetzt. Er zog sich beträchtlich zusammen zu einer glutinösen, elastischen Masse, die auf einer grofsen Menge Molken schwamm, aus der Kali phosphorsauren Kalk und ein wenig Käsestoff fällte. Diese elastische Masse, nachdem sie zur Befreiung von den sauren Molken gut mit siedendem Wasser gewaschen worden, wog, im feuchten Zustande, 469 Grm. Diefs ist eine Verbindung des Käsestoffs mit Essigsäure und Milchsäure. Sie wurde zertheilt und mit 12,5 Grm. krystallisirten doppelt-kohlensauren Kali's und einer hinlänglichen Menge Wasser erhitzt. Die Auflösung geschah unter Aufbrausen, und es entstand eine schleimige, das Lackmuspapier stark röthende Flüssigkeit von fadem Geschmack. Sie wurde abgedampft und dabei fortwährend umgerührt, theils um die Verdampfung zu beschleunigen, hauptsächlich aber, um eine zu starke Erhitzung am Boden des Gefäfses zu verhüten. Es blieb ein Klumpen

ronnene und der geronnene, in die der Faserstoff, das Eiweifs und der Käsestoff versetzt werden können, den beiden Zuständen ähnlich, welche wir bei der Phosphorsäure, dem Zinnoxyd und der Titansäure antreffen, und in Zukunft vielleicht noch bei mehreren organischen und unorganischen Körpern auffinden werden. *P.*

zurück, welcher beim Erkalten Consistenz annahm, und sich zwischen den Fingern zu Häutchen ausziehen liefs; diese, auf einem Haarsieb an der Luft getrocknet, wogen 300 Grm. Ich betrachte diese Masse als saures käsesaures Kali, mit einem Rückhalt von Butter und einer geringen Menge von essigsaurem und milchsaurem Kali, Salzen, die in der Milch vorhanden sind. So getrocknet ähnelt sie dem Fischleim, ist gelblichweifs, halb durchsichtig und fade schmeckend. Sie ist gänzlich in kaltem und siedendem Wasser löslich, und giebt, wegen des Gehalts an Butter, eine milchige Flüssigkeit, welche man für wiederhergestellte Milch halten könnte. Man sieht, dafs die Bereitung des löslichen Käsestoffs, wenn man ihn gerade nicht in gröfster Reinheit zu haben beabsichtigt, sehr einfach ist; auch begreift man, dafs man statt des doppelt-kohlensauren Kali's käufliche Soda nehmen kann. Ich werde jetzt einige seiner Anwendungen in den Künsten und dem Haushalt angeben; viele andere wird man noch entdecken.

Diese Materie verändert sich, wie die Gallerte, nicht mit der Zeit, und kann daher aufbewahrt werden. Sie ist wohlfeil, da die Melkereien der grofsen Güter die Dickmilch in so grofser Menge liefern, dafs sie als Nahrungsmittel für den Menschen nicht ganz verbraucht wird. Der lösliche Käsestoff bietet, auf verschiedene Weisen den Speisen beigemischt, ein köstliches Nahrungsmittel dar, besonders auf langen Reisen und zur See. Seine wäfsrige Lösung, mit Zucker und Citronenschalen versetzt, eignet sich besonders für Genesende; auch giebt sie, wenn sie bei hinreichender Concentration erwärmt mit etwas Butter und Zuckerwasser versetzt wird, eine emulsive Flüssigkeit, die der Milch sehr ähnlich ist. Der lösliche Käsestoff besitzt im hohen Grade die Eigenschaft zu leimen. Verdampft man seine Lösung in einer Porcellan- oder Glasschaale, so haftet der Rückstand dermafsen an den Gefäfsen, dafs man ihn nicht abtrennen kann, ohne

nicht zugleich von diesen ein Stück losreifsen; auch habe ich mich oft einer heifsen und noch warmen Auflösung desselben bedient, um Glas, Porcellan, Holz und Stein fest zusammenzukitten. Dieselbe Lösung giebt auch auf Papier einen firnifsartigen glänzenden Ueberzug, und seit langer Zeit habe ich sie zum Aufkleben von Etiketten benutzt. Er kann auch in vielen Fällen statt der Hausenblase angewendet werden, um Seidenstoffen, Bändern und Gazen Glanz und Steife zu geben, um künstliche Blumen, englisches Pflaster u. s. w. zu bereiten. Zwar ist es mir nicht geglückt, Bier mit dem löslichen Käsestoff zu klären, allein ohne Zweifel kann er eben so gut wie die Milch und die Sahne zum Klären der Liqueure angewandt werden, da er sie markiger macht und ihnen die Eigenschaften giebt, welche sie durch das Alter erlangen; diefs rührt vermuthlich von der Verbindung des Käsestoffs mit der Essigsäure her, wie es ein Mittel anzudeuten scheint, welches im *Journal des connaissances usuelles* vorgeschlagen worden ist, und welches darin besteht, dafs man in diese Liqueure einige Tropfen Ammoniak hineinschüttet, welches die Essigsäure neutralisirt, welche sie beim Altwerden verlieren. Man begreift auch, dafs der lösliche Käsestoff mit vielem Vortheil die abgerahmte Milch ersetzen kann, welche Achard und Clémandot, gemeinschaftlich mit Thierkohle, bei der Fabrikation des Runkelrübenzuckers und zur Klärung der Syrupe empfohlen haben, da man die Anwesenheit der Molken nicht zu fürchten hat. Ich glaube auch, dafs der weifse Käse, nachdem man ihn durch Sieden vorläufig von den Molken getrennt hat, um ihn in eine trockne Substanz zu verwandeln, mit Hülfe von etwas Ammoniak sehr vortheilhaft zum Klären angewandt werden kann, wenn man einige Erdsalze zu Hülfe nimmt. In der That, als ich diese Substanz in Wasser löste, und etwas Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, oder selbst schwefelsauren Kalk in Pulverform hinzusetzte, trübte

die Flüssigkeit sich zwar in der Kälte nicht; allein bei der geringsten Erwärmung gerann sie gleichförmig zu einer einzigen opaken Masse, welche sich nach und nach beträchtlich zusammenzog, und aus welcher eine vollkommen klare Flüssigkeit herausflofs. Die Milch ist von jeher mit Recht von den berühmtesten Aerzten als ein Antidot gegen gewisse Vergiftungen betrachtet; denselben Zweck erfüllt der lösliche Käsestoff gegen die Mehrzahl der Metallsalze. Doch habe ich Gründe zu glauben, dafs das Eiweifs ihm in der Wirkung gegen Quecksilbersublimat noch vorzuziehen ist.

Chemische Eigenschaften des Käsestoffs.

Ich habe gesagt, dafs der Käsestoff eine Säure ist, und dafs sich seiner Darstellung im Zustande vollkommner Reinheit viele Schwierigkeiten entgegenstellen. Es ist nicht blofs, wie Hr. Chevreul glaubt, die Butter, welche die Erkennung seiner wesentlichen Eigenschaften verhindert, sondern vielmehr seine Neigung, mit den meisten Körpern verwickelte Verbindungen zu geben. Um ihn zu erhalten, verfahre man folgendermafsen. Nachdem man den löslichen Käsestoff, dessen vorhin erwähnt wurde, in siedendem Wasser gelöst hat, lasse man die Flüssigkeit in einem Trichter stehen, der unten verstopft ist, damit sich die Sahne auf der Oberfläche sammeln könne. Nun setze man eine geringe Menge Schwefelsäure hinzu, wodurch sich ein Coagulum von schwefelsaurem Käsestoff absondert. Diesen Niederschlag wasche man gut aus und erhitze ihn in Wasser, dem man eine sehr kleine, kaum zur völligen Auflösung desselben hinreichende Menge kohlensauren Kali's hinzugesetzt hat. Die schleimige Flüssigkeit, die hiedurch entsteht, verdünne man höchstens mit einem gleichen Volumen Alkohol. Es mufs hiebei anfänglich kein Niederschlag entstehen, sondern erst nach 24 Stunden; dieser nimmt die Butter, das schwefelsaure Kali und einen Theil des Käsestoffs mit fort. Man seihe

nun das Ganze durch Leinwand, wobei man eine durchsichtige Flüssigkeit bekommt, welche, zur Trockne verdampft, eine vollkommen durchsichtige Masse hinterläfst, welche Lackmuspapier röthet. Ich halte diese Materie für Käsestoff oder Käsesäure im Zustande ziemlicher Reinheit, doch darf ich nicht verhehlen, dafs nach der Verbrennung eine kleine Menge Kali zurückbleibt. Wenn man frisch gefällten essigsauren Käsestoff in Wasser löst, welches durch einige Tropfen Ammoniak schwach alkalisch gemacht ist, und man verdampft die Flüssigkeit bis zum starken Austrocknen des Rückstandes, so kann dieser, nachdem er wieder in etwas siedendem Wasser gelöst ist, augenblicklich und gänzlich durch eine hinreichende Menge Alkohol niedergeschlagen werden. Wenn man aber nur gerade so viel Alkohol hinzusetzt, dafs sich nach längerer Ruhe ein partieller Niederschlag bildet, so entsteht eine durchsichtige Flüssigkeit, welche, zur Trockne verdampft, Käsestoff hinterläfst, welcher keine Butter mehr enthält, und das Lackmuspapier röthet, aber, in Wasser gelöst mit Kalk versetzt, einen schwachen ammoniakalischen Geruch aushaucht. So erhalten, ist der Käsestoff eine trockne, an der Luft unveränderliche Masse, welche im Ansehen nicht von dem schönsten Mimosengummi zu unterscheiden ist, sich, wie dieses, in kaltem und siedendem Wasser gänzlich und zu einer schleimigen klebenden Flüssigkeit löst, welche bei Abdampfung Häutchen liefert, die sich in dem Maafse, als man sie fortnimmt, erneuen, so dafs man auf diese Weise fast den ganzen Käsestoff fortnehmen kann; alleiu diese Häutchen lösen sich, wenn man sie in Wasser bringt, eben so leicht wie vorhin, und geben eine Flüssigkeit von der vollkommensten Durchsichtigkeit. Mineralsäuren, mit Ausnahme der Phosphorsäure, verbinden sich mit dem Käsestoff, indem sie ihn zu einer weifsen, trüben, unlöslichen Substanz coaguliren; wenn indefs die Lösung hinreichend mit Wasser verdünnt ist, so bewirken sie keinen Niederschlag

mehr, wovon man sich mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure überzeugen kann. Erwärmt man diefs Gemenge, so wird es eher klarer als trüber; setzt man aber etwas Kalkwasser hinzu, so gerinnt es augenblicklich. Milch, die mit dem Doppelten ihres Volumens an Wasser verdünnt worden, gerinnt ebenfalls nicht durch Schwefelsäure; allein bei der geringsten Erwärmung kommt das Coagulum zum Vorschein, weil die Milch phosphorsauren Kalk enthält, welcher, nachdem er in schwefelsauren verwandelt ist, sich mit dem Käsestoff verbindet, und ihn gänzlich niederschlägt.

Wir haben gesagt, dafs die Phosphorsäure keinen Niederschlag in der Lösung des Käsestoffs hervorbringt; dasselbe gilt vom Kaliumeisencyanür; wenn man aber zu diesem letzteren Gemenge Phosphorsäure hinzusetzt, entsteht ein reichliches Coagulum. Arsenige Säure, die man mit der Lösung des Käsestoffs kocht, trübt dieselbe nicht, wenigstens wenn man sie nicht mit Wasser verdünnt. Der salzsaure Käsestoff, oder das mit Chlorwasserstoffsäure erhaltene Coagulum, löst sich in dem geringsten Ueberschufs von Käsestoff auf, kann aber durch einen neuen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder niedergeschlagen werden. Im Allgemeinen faulen die Verbindungen des Käsestoffs mit Mineralsäuren nicht. Ich habe gut gewaschenen schwefelsauren Käsestoff lange Zeit mit Wasser stehen lassen; er zertheilte sich darin und verschwand zum grofsen Theil, ohne indefs irgend einen faulen Geruch auszuhauchen. Es entstand eine gelbliche Flüssigkeit von bitterem und salzigem Geschmack, welche schwefelsaures Ammoniak, etwas Käsestoff und Aposepedine *) enthielt. Vegetabilische Säuren, wie Essig-, Wein-, Oxalsäure u. s. w., fällen den Käsestoff ebenfalls, und verbinden sich mit ihm; allein ein Ueberschufs

*) Der von Prout in gefaultem Käse entdeckte und von ihm Käseoxyd genannte Stoff. *P.*

von ihnen löst das Coagulum wieder auf, welches indefs durch Zusatz einer Mineralsäure wieder erscheint.

Der Niederschlag, welcher durch Verbindung des Käsestoffs mit Säuren gebildet wird, löst sich mit Hülfe von Wärme auch in neutralen essigsauren Alkalien. Der Käsestoff, mit Kali, Natron oder Ammoniak gesättigt, bildet in Wasser sehr lösliche und an der Luft unveränderliche Verbindungen, welche vollkommen durchsichtig und dem Gummi ähnlich sind.

Alle Erden, alle Metalloxyde fällen die wäfsrige Lösung des Käsestoffs, indem sie unlösliche Verbindungen mit ihm eingehen. Erwärmt man diese Lösung z. B. mit Magnesia, so wird der Käsestoff gänzlich abgeschieden. Von reinem, mit Salpetersäure bereitetem Zinnoxyd, welches bekanntlich keine Neigung hat, sich mit Säuren zu verbinden, wird sie ebenfalls in der Kälte gefällt.

Alle Salze, mit Ausnahme der von Kali, Natron und Ammoniak, gehen mit dem Käsestoff Verbindungen ein, auf welche das Wasser keine Wirkung hat, wie folgende Beispiele zeigen werden.

Wenn man in eine Lösung von Käsestoff gypshaltiges Wasser oder etwas Kalk in Pulverform hineinschüttet, so bemerkt man keine Veränderung im Moment der Mengung; erwärmt man die Flüssigkeit, so bilden sich Häutchen, aus Käsestoff und schwefelsaurem Kalk bestehend, die unlöslich sind in siedendem Wasser. Eine wäfsrige Lösung von Käsestoff mit sehr reinem körnigen Marmor zur Trockne verdampft, hinterläfst einen in Wasser vollkommen unlöslichen Rückstand. Kohlensaures Kupferoxyd, kohlensaurer Bleioxyd, kohlensaurer Baryt und selbst schwefelsaures Baryt verhalten sich durchaus eben so, d. h. verbinden sich mit dem Käsestoff.

Schwefelsaure Magnesia und essigsaurer Kalk trüben die wäfsrige Lösung des Käsestoffs nicht merklich; bei geringster Erwärmung bildet sich aber augenblicklich ein Coagulum. Der Alkohol hat keine Wirkung auf den

Käsestoff; ist er aber sehr verdünnt, so löst er ihn auf; diefs giebt ein Mittel den Käsestoff völlig von Butter zu befreien, was bisher noch nicht gelungen ist.

Erwärmt man Zucker mit einer concentrirten Lösung des Käsestoffs, so verliert sie ihre Consistenz und wird sehr dünnflüssig; vermehrt man aber die Menge des Zukkers sehr, so scheidet sich der Käsestoff ab, in ähnlichen Klümpchen oder Häutchen, wie man sie durch Kochen aus der Milch erhält; allein beim Auswaschen lösen sie sich wieder vollständig im Wasser. Fast dasselbe Resultat erhält man mit den neutralen Salzen der löslichen Alkalien; allein mit Mimosengummi verliert der Käsestoff seine Löslichkeit gänzlich, was nur der Gegenwart von Erdsalzen oder einer freien Säure im Gummi zugeschrieben werden kann. Der Käsestoff schien mir keinen Schwefel zu enthalten. Uebrigens verhält sich Galläpfelaufgufs zu ihm wie zur Gallerte; sie erzeugt in Menge ein weifses Magma, welches in der Wärme klebrig und gefärbt wird.

Diefs sind die Eigenschaften, welche ich am Käsestoff oder, wenn man will, an der Käsesäure aufgefunden habe. Obgleich er Alkalien sättigt, so scheint er doch auch die Rolle einer Base zu spielen, da er sich mit Säuren verbindet; allein er sättigt sie keineswegs und ähnelt in dieser Beziehung gewissen schwachen Säuren, die eine lockere Verbindung mit anderen stärkeren Säuren eingehen.

Da der Käsestoff vermöge seiner auffallenden Neigung, Verbindungen mit den meisten Körpern einzugehen, in seinen wahren Eigenschaften so lange verkannt worden ist: so darf man wohl vermuthen, dafs die unter dem Namen *Pflanzeneiweifs* oder *Gluten* bekannte Substanz Käsestoff sey, versteckt oder unlöslich gemacht durch die Gegenwart von Erdsalzen, die immer in den bei Erwärmung gerinnenden Pflanzensäften so reichlich vorhanden sind. Gewifs ist es wenigstens, dafs man

das Pflanzeneiweifs im Zustande der Reinheit noch nicht kennt. Ich mufs hier gestehen, dafs ich bei Untersuchung der Saamen der Leguminosen, die ich unternahm, ehe mir die Eigenschaften des Käsestoffs bekannt waren, zu einem Irrthum verleitet worden bin, indem ich unter dem Namen *Legumin* eine Materie als eigenthümlichen Stoff aufstellte, der mir jetzt dem Käsestoff sehr analog zu seyn scheint. Man erhält nämlich diesen Stoff in dem Wasser gelöst, womit man den Brei von Erbsen oder weifsen Bohnen ausgewaschen hat, und er gerinnt nicht bei Erwärmung, weil dieser Saamen kein Erdsalz enthält, welches mit dem Käsestoff eine unlösliche Verbindung bilden könnte; hätten indefs diese Saamen durch Zufall schwefelsauren Kalk oder irgend ein anderes Kalk- oder Talksalz enthalten, so würde ich wahrscheinlich, verleitet durch den trügerischen Anblick des alsdann entstehenden Coagulums, nicht gefehlt haben, auf das Daseyn von Eiweifs zu folgern.

Nachdem ich die Haupteigenschaften des Käsestoffs aufgefunden habe, bleibt mir noch übrig zu zeigen, welcher Nutzen sich vermöge derselben aus der Milch ziehen läfst.

Wie die Milch auf ein kleineres Volumen zu bringen sey, um sie haltbar und zugleich angenehmer von Geschmack zu machen.

Aufser dem Käsestoff und der Butter enthält die Milch einige andere Substanzen, wie essigsaures Kali und einen Extractivstoff, die sicher nichts zu ihren guten Eigenschaften beitragen. Die Entfernung dieser nicht angenehmen Stoffe, verbunden mit einer keiner Abdampfung bedürfenden Concentration der Milch, erschien mir als ein für die Menschheit so wichtiges Problem, dafs ich glaubte meine Untersuchungen darauf richten zu müssen, und in der That hatte ich die Genugthuung, meinen Zweck

durch folgendes sehr einfaches Mittel vollkommen zu erreichen.

Ich nahm $2\frac{1}{2}$ Litres Milch, erwärmte sie bis etwa 45° C., und setzte zu verschiedenen Malen unter Umrühren verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, welche alle Butter und den Käsestoff als eine geronnene Masse abschied. Die Molken, von ihr abgesondert, reagirten nicht merklich auf Lackmuspapier, während bekanntlich die Milch dasselbe stark röthet. Es geht daraus hervor, dafs man die geringe Sauerheit der Milch mehr dem Käsestoff zuschreiben mufs, als der freien Essigsäure oder Milchsäure, deren Gegenwart in dieser Flüssigkeit mir nicht recht erwiesen scheint. Das so erhaltene Coagulum vermischte ich mit ungefähr 5 Grammen krystallisirten und gepülverten kohlensauren Natrons*), und löste es darin auf, was mittelst einer gelinden Wärme sehr rasch geschah. Die Flüssigkeit besafs fast die nämliche Sauerheit wie frische Milch, und gab mir etwa ein halbes Liter einer Art von Sahne oder vielmehr einer vortrefflichen Franchipane, welche zu einer Menge eben so köstlicher als verschiedenartiger Speisen benutzt werden kann. Ich habe davon die vortrefflichsten aromatischen Crêmes gemacht. Vermischt man diese Art von Franchipane mit eben so viel Wasser, als Molken von ihr getrennt worden sind, und setzt etwas Zucker hinzu, so bekommt man eine vollkommen homogene Flüssigkeit, die der Milch durchaus völlig gleich ist, und dazu weit angenehmer schmeckt.

Milch-Conserve.

Man hat ehedem viele fruchtlose Versuche gemacht, die Milch zu trocknen, um sie aufbewahren zu können. Abdampfen führt nicht zum Ziele, denn man bekommt

*) Die Vorschrift ist ziemlich unbestimmt, da vorhin die Menge der Salzsäure nicht angegeben wurde. Wahrscheinlich hat man möglichst wenig Säure und so viel Natron, als zu ihrer Sättigung erforderlich ist, hinzuzufügen. *P.*

dadurch eine bräunliche, in Wasser unlösliche und unbrauchbare Substanz. Wenn man aber die concentrirte milchige Flüssigkeit, von der wir gesprochen, mit etwa ihrem Gewichte an Zucker erwärmt, so wird sie auffallend dünnflüssig, und man bekommt einen vortrefflichen, vollkommen homogenen Milchsyrup. Mit vielem Wasser verdünnt, giebt er eine weifse trübe Flüssigkeit, durchaus ganz wie gezuckerte Milch, aber weit vortrefflicher schmeckend. Da dieser Syrup sich vollkommen hält, so kann in Zukunft Jeder sich ohne die geringste Schwierigkeit seinen Bedarf an Milch augenblicklich verschaffen. Der nämliche Syrup mit etwas mehr Wasser verdünnt, giebt auch für Kranke oder Genesende ein sehr gesundes Nahrungsmittel ab, das sie nach ihrem Geschmack noch würzen können, und das ihnen sicherlich nicht die Magenbeschwerden verursacht, welche man häufig und mit Recht der Milch zuschrieben hat. Auch gab mir dieser Syrup, als ich ihn unter stetem Umrühren abdampfte, jedoch nicht über eine gewisse Gränze hinaus, weil sich sonst die Butter abscheidet, eine weiche Confiture, welche sich in einem locker verstopften Glase fast ein ganzes Jahr ohne die geringste Veränderung hielt.

In siedendem Wasser gelöst, diente sie mir zur Bereitung des Kaffees, der weit schmackhafter ausfiel, als der mit der besten Milch bereitete. Dieselbe Conserve, in dünnen Scheiben an die Luft gelegt, lieferte mir eine weifsliche, trockne, leicht zerreibliche Masse, welche sich wie die vorige fast ein Jahr lang unverändert hielt.

IV. *Ueber die Bildung der Butter; von Hrn. Macaire-Prinsep.*

(*Bibliothèque universelle*, Tom. XLIII. p. 379.)

Die Milch und ihre Bestandtheile sind bereits von so vielen Chemikern untersucht worden, daſs man glauben sollte, ihre Geschichte böte weder Neues noch Dunkles mehr dar. Dem ist aber nicht so, und abgesehen von einigen andern bei weitem nicht genügend erklärten Erscheinungen, ist meines Wissens bisher noch nicht genau ermittelt, was eigentlich bei Trennung der Butter von der Milch vor sich geht. Die Meinungsverschiedenheit, welche man bei den Autoren über einen so bekannten und gewissermaſsen häuslichen Gegenstand antrifft, hat mich veranlaſst, die nachstehenden Untersuchungen anzustellen.

Einige Chemiker sind der Meinung, daſs die Luft oder einer ihrer Bestandtheile beim Buttern absorbirt werde, und daſs hievon das an der Mündung des Butterfasses hörbare Zischen entstehe. Andere dagegen behaupten, es würde dabei viel Gas entwickelt, Kohlensäure, welche auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet worden sey. Allein alle Autoren, welche ich zu Rathe zog, scheinen bei Anführung dieser Meinungen stets groſse Zweifel zu hegen, und Einige derselben sogar entfernt anders über die Sache zu denken.

Erster Versuch. Um den Einfluſs der Luft beim Buttern zu bestimmen, goſs ich Sahne, die ganz frisch von einem groſsen Gefäſs mit Milch abgenommen worden, in eine Flasche, die ich darauf wohl verschloſs. Ein starkes Schütteln, 5 bis 10 Minuten lang, reichte hin, die Butter abzusondern. Nach 4 bis 8 Minuten gewahrte man hie und da kleine, weiſsliche, feste Punkte,

die

die sich bei fortwährendem Schütteln vereinigten und augenblicklich eine einzige homogene Masse Butter bildeten. Als sie sich gänzlich abgesondert hatte, kehrte ich meine Flasche sorgfältig unter Quecksilber um und sammelte das in ihr enthaltene Gas. Ich überzeugte mich zunächst, dafs die Luft weder eine merkliche Verringerung noch Vermehrung in ihrem Volumen erlitten hatte. Darauf untersuchte ich sie. Sie schien mir durchaus wie vor dem Buttern zusammengesetzt; kein Reagenz wies die Gegenwart von Kohlensäure nach, und, mit Wasserstoffgas behandelt, fand sich dieselbe Sauerstoffmenge in ihr wie in der gewöhnlichen Luft. Es scheint also, dafs alleinig das Schütteln hinreiche, um die in der Flüssigkeit schwebenden Buttertheilchen einander zu nähern und zu vereinigen.

Zweiter Versuch. Um zu ermitteln, ob es zur Bildung der Butter nöthig sey, dafs die Milch eine Zeit lang an der Luft stehe, schlofs ich ganz frische Milch in eine Flasche ein; durch ein ganz gleiches, nur etwas länger fortgesetztes Schütteln erhielt ich eine vortreffliche Butter, und in gröfserer Menge, als man sie von der Sahne einer gleichen Quantität Milch erhalten haben würde. Beide Umstände sind leicht zu begreifen, denn da in der Milch weniger Buttertheilchen als in der Sahne vorhanden sind, so bedarf es zu deren Vereinigung einer längeren Zeit, und da in der abgerahmten Milch etwas Butter zurückbleibt, so mufs man bei dem hier angewandten Verfahren mehr Butter bekommen. Die Luft hatte auch in diesem Falle keine Veränderung erlitten. Dieser Versuch widerspricht Denen, welche glauben, die Milch absorbire Sauerstoff aus der Luft, um Sahne und späterhin Butter zu geben.

Dritter Versuch. Ganz frische Milch brachte ich in eine gebogene und mit einem Hahne versehene Röhre, die ich, nachdem sie mit einer guten Luftpumpe in Verbindung gesetzt worden, möglichst ihrer Luft entleerte und darauf durch den Hahn verschlofs. Nach einiger

Zeit schied sich die Sahne wie gewöhnlich aus, und als darauf die Röhre geschüttelt wurde, bildete sich eben so gut Butter wie in freier Luft. Die Röhre enthielt hiebei keine Luft, da die Luftpumpe in dem mit Dämpfen gefüllten Raum nur eine Spannung von einem Millimeter hinterliefs. Ich habe diesen Versuch mehrmals mit frischer Sahne wiederholt und immer mit demselben Erfolg.

Dieses Resultat schien mir entscheidend zu seyn, und liefs mir die voraussehen, welche ich mit andern Gasen als atmosphärische Luft erhalten würde. Indefs glaubte ich doch einige Versuche anstellen zu müssen.

Vierter Versuch. Eine gewisse Menge Sahne, die unter der Luftpumpe wohl von Luft befreit worden, wurde in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäfs gebracht und dieses darauf sorgfältig verschlossen. Um bei der Hineinbringung der Sahne das Entweichen des Gases zu verhindern, steckte ich ein an einem Ende ausgezogenes Glasrohr durch den Pfropfen der Flasche, so dafs es luftdicht in diesem festsafs. Diefs Rohr wurde mittelst eines darin genau schliefsenden Stempels mit Sahne gefüllt, und, wenn auf diese Weise eine zweckmäfsige Menge von dieser Flüssigkeit in die Flasche gebracht worden war, wurde das Rohr herausgezogen und die Oeffnung augenblicklich verkittet. Dann wurde die Sahne fünf Minuten lang geschüttelt, worauf sich die Butter abgeschieden hatte. Das Gas hatte, wie es eine Untersuchung zeigte, keine Veränderung erlitten, und die Butter besafs alle Eigenschaften der gewöhnlichen Butter, mit Ausnahme ihres Geruchs, der an das Wasserstoffgas erinnerte, in welchem sie bereitet worden.

Fünfter Versuch. Kohlenwasserstoffgas gab dieselben Resultate.

Sechster Versuch. Auch in Kohlensäure schied sich die Butter nach einem Schütteln von einigen Minuten als eine Masse aus. Diefs Gas war nicht verändert, löschte brennende Körper aus, und wurde ohne Rückstand von kaustischem Kali absorbirt.

Siebenter Versuch. In Sauerstoffgas fand dasselbe statt, ohne dafs es eine Spur von Kohlensäure erhalten oder sich sonst verändert hätte.

Ich glaube demnach aus diesen Versuchen schliefsen zu können, dafs das Schütteln allein zur Abscheidung der Butter nöthig ist, wahrscheinlich, indem es die Vereinigung der Theilchen derselben erleichtert, und dafs keine chemische Wirkung dieses Körpers auf die Luft oder deren Bestandtheile stattfindet. Zur Bestätigung dieser Ansicht kann ich die Thatsache anführen, dafs man zur Bereitung des fetten Rahmkäses, wie man ihn zu Neuchâtel in der Normandie verfertigt, die Sahne für sich in Mulden stehen läfst, wo die Feuchtigkeit verdunstet, und die Butter, nur durch eine geringe Menge von zurückbleibendem Käsestoff getrennt, sich zu einer Masse vereinigt. Deshalb hat dieser Käse auch einen buttrigen Geschmack. Fände eine Absorption von Sauerstoff statt, so müfste sich dabei auch eine Gewichtszunahme zeigen, aber gerade das Gegentheil ist der Fall. Es ist zu bemerken, dafs schon Macquer der Meinung war, dafs die in der Sahne schwebenden Buttertheilchen, durch die des Käsestoffs und der Molken an ihrer Vereinigung gehindert, nur einer Bewegung bedürften, um mit einander in Berührung zu kommen und in eine Masse zusammenzufliefsen.

Es bleibt mir noch übrig, einige andere Versuche anzuführen, deren Resultate in Folge der Wirkung des mit der Sahne angewandten Gases ein wenig verschieden sind.

Achter Versuch. Sahne, die in eine mit Chlor gefüllte Flasche gebracht worden, absorbirte beim Schütteln alles Gas und gestand nach einigen Minuten zu einer fetten, leichten, porösen, weifsen Masse, die nicht die physikalischen Eigenschaften der Butter zeigte, vielmehr einen frischen Geruch ähnlich dem der weifsen Käse unserer Obsthändlerinnen besafs, sauer schmeckte, Lackmuspapier röthete, auf Papier Fettflecke machte wie But-

ter, weich war wie diese, auch schon bei 20° R. schmolz, während Butter erst bei 30° flüssig wird. Im Moment, wo man diese Masse erwärmt und wo sie schmilzt, schwillt sie auf, füllt sich mit Blasen, entwickelt wäſsrige, das Lackmus röthende Dämpfe und zugleich einen starken Geruch nach Chlor oder vielmehr nach Salzsäure. Diese Dämpfe fällen das salpetersaure Silber zu einem weiſsen, am Lichte schwarz werdenden Niederschlag. Läſst man die Masse, nach dem Aufhören der Gasentwicklung, erkalten, so bekommt man als Rückstand zwei fette Körper, welche lange Zeit flüssig bleiben; der eine ganz flüssige ist durchsichtig, weiſs, wie gereinigtes Oel, macht Fettflecke auf Papier, ist nicht sauer und hat einen unerträglich ranzigen Geruch und Geschmack; der andere ist fester, salbenartig, gelblich und von gleichem Geschmack. Kali löst diese beiden Oele sehr gut und bildet Seifen mit ihnen. Der Luft ausgesetzt, nehmen diese fetten Körper eine gelatinöse Consistenz an und verfesten sich, auch bleibt der erste durchscheinend. Es scheint mir, als sey dieſs eine Verbindung von Chlor und Butter, welche anfangs noch Wasser und Sahne gebunden enthält, bei der geringsten Wärme aber zerstört wird, an der Luft sich aber mehrere Tage halten kann, ohne sich anders zu verändern, als daſs sie ein wenig ranzig wird. Die sauren Eigenschaften dieser Materie scheinen anzudeuten, daſs die Butter einigermaſsen in ihrer Natur verändert wird, und Wasserstoff an das Chlor abtritt. Ich habe mir übrigens vorgenommen, dieſs näher zu untersuchen *).

Neunter Versuch. Ein sehr ähnliches Resultat erhält man bei Anwendung von schwefliger Säure. Das

*) Als die Verbindung von Chlor und Sahne, nach zweimonatlicher Aufbewahrung, mit kaltem destillirtem Wasser behandelt wurde, ward dieses sauer und fällte salpetersaures Silberoxyd weiſs. Noch sichtbarer wurde die Wirkung, als man das Wasser so weit erwärmte, daſs die Substanz schmolz, wobei diese sich indeſs auch zersetzte.

Gas wird schnell absorbirt und dabei ein ähnlicher Körper wie mit dem Chlor erzeugt. Die Masse hat denselben Geruch, dieselbe Sauerheit und Farbe, schmilzt bei 22° R., kocht ebenfalls einige Grade stärker erwärmt, und hinterläfst dabei als Rückstand einen fetten, etwas dicklicheren Körper, der keinesweges sauer ist. Ich habe nicht untersucht, ob sich dabei Schwefelsäure bilde.

Aus dieser kleinen Arbeit scheint mir demnach hervorzugehen: 1) dafs in allen Gasen, die keine besondere chemische Wirkung auf Sahne ausüben, die Absonderung der Butter ohne Veränderung dieser Gase geschieht; 2) dafs diese Absonderung auch im luftleeren Raume stattfindet; 3) dafs dieselbe nur durch das Schütteln, also durch einen mechanischen Prozefs, bewirkt wird; 4) endlich, dafs gewisse Gase sich mit der Butter chemisch verbinden und dadurch deren Eigenschaften verändern.

V. *Untersuchung über die Zusammensetzung einiger kohlensauren Salze; von J. Setterberg.*

(*Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f.* 1829. *p.* 120.)

Es ist zwar bis zu einem gewissen Grade richtig, die Niederschläge, welche kohlensaure Alkalien in neutralen Lösungen von Erd- und Metallsalzen hervorbringen, als kohlensaure Salze anzusehen; allein mehrere von ihnen enthalten auch chemisch gebundenes Wasser, und, wenn man die Formeln der bereits bekannten Salze dieser Art von Talkerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd u. s. w. betrachtet, wird man finden, dafs in ihnen die Kohlensäure und das Wasser ein wirkliches Doppelsalz bilden. Kohlensäure und Wasser bilden jedoch keine Doppelsäure, vielmehr hängt es gänzlich von der Eigenthümlichkeit eines

jeden Oxydes ab, in welchem Verhältnisse sich das Carbonat und das Hydrat verbinden. Deshalb ist es auch unmöglich, die Zusammensetzung dieser Salze a priori zu bestimmen, und dadurch bin ich veranlafst worden, meine Erfahrungen über diesen Gegenstand der Königl. Academie mitzutheilen.

Die analytische Methode, welche ich zur Analyse dieser Salze anwandte, war die gewöhnliche. Ich legte nämlich eine Portion des getrockneten Niederschlags in einen kleinen, vor der Lampe ausgeblasenen Kolben, verband dessen Hals, nachdem er ausgezogen und in eine passende Lage gebracht worden, durch ein Kautschuckglied mit einer kleinen, auf gewöhnliche Weise construirten Vorlage, die mit geschmolzenem und grob gepülvertem Chlorcalcium gefüllt war, und bewerkstelligte nun die Analyse unter den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln.

Aufserdem habe ich auch in einigen Fällen das Kohlensäuregas gemessen und daraus die Menge desselben berechnet. Hiezu bediente ich mich einer Glasglocke von 1 ¼ Zoll im Durchmesser, die durch Einmessen von Quecksilber genau graduirt worden war, worauf ich dann das Gewicht der Kohlensäure, welche die Glocke füllte sowohl durch eine Analyse von kohlensaurem Kalk (reinem und klarem Kalkspath), als auch durch eine von kohlensaurem Silberoxyd bestimmte. Beim Gebrauch wog ich den Stoff, der analysirt werden sollte, in einem kleinen Kolben ab, dessen Hals darauf zu einer feinen Röhre ausgezogen, und, nachdem auf die bei Gasversuchen gewöhnliche Weise gebogen worden, mit einer Quecksilberwanne in Verbindung gesetzt wurde. Die Kohlensäure wurde aus ihrer Verbindung durch eine den Umständen angepafste Erwärmung ausgetrieben, und wenn die Gasentwicklung aufgehört hatte, trieb ich das Wasser, welches fast immer zugegen war, durch eine gelinde Erwärmung in den unteren Theil der Röhre, welchen ich dann abschnitt, und den Gewichtsverlust des Kolbens bestimmte.

Das Volumen der Kohlensäure wurde sodann auf völlige Trockenheit, auf 20° C. und 0m,76 Barometerstand nach Gay-Lussac's Formeln reducirt. Da das Kohlensäuregas atmosphärische Luft aus dem Kolben mitführt, so habe ich dasselbe immer durch ein Stück Kalihydrat absorbiren lassen, und nachdem dieses 12 bis 16 Stunden darin gelegen hatte, das rückständige Volumen von atmosphärischer Luft auf die genannte Temperatur und Barometerhöhe reducirt, und von dem des Kohlensäuregases abgezogen. Diese Methode, gehörig ausgeführt, giebt zuverlässige Resultate. Es stellt sich indefs der Uebelstand ein, dafs eine Portion Kohlensäure in dem Kolben zurückbleibt und also verloren geht. Um diesen Fehler zu verringern, hatte ich, bei Verfertigung des Kolbens, zuerst die Glasröhre auf eine kleine Strecke ausgezogen, und dicht neben diesem engern Theil der Röhre die Kugel ausgeblasen, der ich eine solche Gröfse gab, dafs sie von dem zu analysirenden Stoff gefüllt wurde.

Nach dieser Auseinandersetzung der Methode werde ich nun die untersuchten Salze näher beschreiben.

Kohlensaures Kobaltoxyd.

Eine etwas verdünnte Lösung von Kobaltchlorid wurde unter fortwährendem Kochen mit einer im Ueberschufs hinzugesetzten Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali gefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde in einen kleinen Kolben gebracht und abermals getrocknet, bis er nichts mehr an Gewicht verlor. Bei der Analyse gab er:

				berechnet.
Wasser	13,62	bis	13,36	13,53
Kohlensäure	16,67	-	16,23	16,46
Kobaltoxyd	69,71	-	70,41	70,01

welches die Formel giebt: $2\dot{C}o^2\ddot{C}+\dot{C}o\dot{H}^4$.

In eine kochende Lösung von doppelt-kohlensaurem

Kali wurde eine neutrale Lösung von Kobaltchlorid eingetröpfelt. Der Nieddrschlag, auf angegebene Weise behandelt, gab: 12,51 bis 12,44 Wasser, 18,74 bis 18,78 Kohlensäure und 68,75 bis 68,78 Kobaltoxyd.

Der Versuch wurde nun dahin abgeändert, dafs man die Flüssigkeiten warm, aber nicht siedend, mit einander vermischte und den Niederschlag mit warmen Wasser auswusch. Diefs führte dabei beständig Kobaltoxyd mit. Bei der Analyse würden erhalten 12,03 Wasser, 19,06 Kohlensäure und 68,91 Kobaltoxyd. Diefs Verhalten scheint zu beweisen, dafs es ein anderes kohlensaures Salz giebt, weil dieses beim Niederschlagen und Auswaschen gröfstentheils zersetzt wird.

Eine gute Methode, die Reinheit des Kobaltoxyds zu prüfen, besteht darin, dafs man das frisch geglühte und gewogene Oxyd in einem Platintiegel mit destillirter Schwefelsäure, die zuvor mit etwas Wasser verdünnt worden, übergiefst, zur Trockne verdunstet, und das rückständige Salz bis zum schwachen Glühen erhitzt. Bestimmt man nun die Gewichtszunahme, und fällt sie nicht so aus, wie sie nach der Rechnung seyn mufs, so kann man es als entschieden ansehen, dafs das Kobaltoxyd fremde Stoffe beigemengt enthält. Es versteht sich übrigens von selbst, dafs man sich zuvor der Abwesenheit von Nickeloxyd versichert haben mufs.

Kohlensaures Nickeloxyd.

Fällt man eine neutrale und etwas concentrirte Lösung von Nickelchlorid unter fortwährendem Sieden mit doppelt-kohlensaurem Kali, so erhält man, falls das Nickel durchaus frei von Arsenik ist, einen gelatinösen Niederschlag. Nach Auswaschung mit warmen Wasser schrumpft er beim Trocknen stark zusammen, und wird dabei von einer Menge weifser Punkte durchstreut. An einem warmen Ort getrocknet, gab er bei zwei Versuchen, Was-

ser 17,73 bis 17,64, Kohlensäure 14,83 bis 14,96, und Nickeloxyd 67,54 bis 67,40.

Dasselbe Oxyd wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in vielem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung siedend mit einem Ueberschufs von einfach-kohlensaurem Kali gefällt. Der Niederschlag wurde in zwei Theile getheilt, einer derselben mit siedendem und der andere mit kochendem Wasser gewaschen. Bei der Analyse, welche bei lufttrocknem Zustand der Präparate, ohne vorherige Trocknung bei höherer Temperatur, angestellt wurde, gab das

	mit kaltem Wasser gewaschene	mit siedendem Wasser gewaschene
Wasser	25,35	23,17
Kohlensäure	5,15	5,23
Nickeloxyd	69,50	71,69

Man sieht also, dafs das Waschen mit Wasser keinen merklichen Einflufs auf die Zusammensetzung des Präparates hat, wenn man die relativen Mengen des Oxydes und der Kohlensäure vergleicht, obgleich der Wassergehalt hiebei sich nach der Feuchtigkeit der Luft richtet.

Dasselbe Oxyd wurde deshalb abermals in Salzsäure gelöst und wie zuvor behandelt, mit dem Unterschiede jedoch, dafs man eine mehr concentrirte Lösung anwandte und ungefähr eben so viel Kali in Ueberschufs zusetzte, als zur Fällung verbraucht war. Der Niederschlag wurde bei 100° C. im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, bis er nichts mehr an Gewicht verlor. Er fand sich zusammengesetzt aus 15,25 Wasser, 11,06 Kohlensäure und 73,69 Nickeloxyd.

Das Oxyd wurde wieder in Salzsäure gelöst, die Auflösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in einer grofsen Menge Wasser gelöst, die Lösung, die deshalb nur in Masse grün aussah, mit kohlensaurem Kali in Ueberschufs gefällt, und der Niederschlag mit siedendheifsem Wasser gewaschen, im Vacuo über Schwefelsäure bei

100° C. getrocknet und analysirt. Er gab dabei: Wasser 15,43, Kohlensäure 2,99 und Nickeloxyd 81,58.

Das Nickeloxyd wurde noch einmal gelöst, auf gleiche Weise wie bisher behandelt, und die Lösung, die nur nicht so sehr verdünnt war, mit kohlensaurem Kali gefällt, u. s. w.; aber der Niederschlag wurde nur an der Luft getrocknet und in diesem Zustand analysirt. Dabei wurden erhalten: Wasser 28,05, Kohlensäure 3,17 und Nickeloxyd 68,78.

Man wird hieraus ersehen, dafs die Zusammensetzung des Niederschlags hauptsächlich von der Verdünnung der Flüssigkeit abhängt. Wenn der Kohlensäuregehalt nur 4 bis 5 Procent beträgt, kann man in dem getrockneten Niederschlag keine ungleichartigen Theile unterscheiden, steigt er aber bis 11 und 12 Procent, so sind diese für das blofse Auge sehr sichtbar. Man sollte vermuthen, dafs der Wassergehalt in demselben Maafse wüchse, als die Menge der Kohlensäure abnimmt; allein die Analysen bestätigen diese Vermuthung nicht, denn der Wassergehalt ist ungefähr derselbe, die Kohlensäure mag 2,99 oder 11,06 Procent vom Gewicht der Verbindung betragen. Die Menge des Wassers ist indefs schwer mit völliger Genauigkeit zu bestimmen, weil der Niederschlag hartnäckig hygroskopische Feuchtigkeit zurückhält. Bei den Versuchen, wo das Präparat im Vacuum getrocknet wurde, schüttete ich es fein gerieben in einen kleinen Kolben, setzte diesen in einen mit Sand gefüllten Tiegel, erhitzte ihn bis 100° C. und stellte nun das Ganze neben einem Gefäfse mit Schwefelsäure unter den Recipienten einer Luftpumpe, den ich alsdann möglichst schnell auspumpte. Obgleich der Tiegel eine solche Gröfse hatte, dafs er noch nach anderthalb Stunden warm war, so mufste dennoch diese Operation 6 bis 8 Mal wiederholt werden, ehe sich kein Gewichtsverlust mehr zeigte. Es ist möglich, dafs eine der Verbindungen, aus denen der Niederschlag besteht, bei dieser Behandlung sein chemisch gebundenes

Wasser verliert, während ein anderer es unverändert behält.

Kohlensaures Quecksilberoxydul.

Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wurde kalt mit doppelt-kohlensaurem Kali im Ueberschufs versetzt. Der Niederschlag wurde gewaschen, an offner Luft getrocknet, u. s. w. Bei der Analyse gab er Wasser 0,67, Kohlensäure 7,17 und Quecksilberoxydul 92,16. Ich fand indefs auch ein wenig Salpetersäure in ihm.

Die Mischung wurde daher in umgekehrter Ordnung vollzogen, nämlich eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali getröpfelt. Der Niederschlag war frei von Salpetersäure; nach dem Trocknen an offner Luft wurde er aber auf der Oberfläche schwärzlich und mittenin rothgelb. In diesem Zustand enthielt er: Wasser 0,52, Kohlensäure 2,89 und Oxydul 96,59.

Das Präparat wurde deshalb abermals nach der ersten Methode bereitet, der Niederschlag aber ein Paar Tage in der Flüssigkeit stehen gelassen, und diese während der Zeit oft umgerührt. Er wurde an der Luft getrocknet, und, sobald er trocken war, brachte ich 1,492 Grm. von demselben in einen Kolben. Die Analyse, bei der die Kohlensäure auf die vorhin genannte Art gemessen wurde, gab: Wasser 0,009, Kohlensäure 0,118 und Oxydul 1,365. Aus diesen 1,365 Grm. wurden durch eine mit der nöthigen Vorsicht bewerkstelligten Destillation 1,309 Grm. Quecksilber erhalten. Der Rechnung nach hätte man 1,313 Grm. erhalten müssen. Berechnet man dieses Resultat in Procenten, so erhält man: Wasser 0,62, Kohlensäure 7,89 und Oxydul 91,49.

Eine andere Portion des Salzes, auf dieselbe Weise bereitet, aber ein Paar Tage alt, während welcher Zeit es anfing sich in's Rothe zu ziehen und an der Oberflä-

che schwarz zu werden, gab: Wasser 0,72, Kohlensäure 7,54 und Oxydul 91,74.

Aus Allem diesem glaube ich schliefsen zu dürfen, dafs das kohlensaure Quecksilberoxydul allmälig in Metall und Oxyd zersetzt wird, unter Ausstofsung von Kohlensäure; man braucht nur die Zusammensetzung des kohlensauren Quecksilberoxyds zu betrachten, um einzusehen dafs das Letztere eine Folge vom Ersteren ist.

Das Präparat wurde daher auf's Neue auf dieselbe Weise wie zuvor bereitet, so schnell wie möglich ausgewaschen, und sogleich, neben einem offnen Gefäfse mit Schwefelsäure, unter die Luftpumpe gebracht. Nachdem es ohne alle äufsere Wärme völlig getrocknet war, wurde es eilig in einen kleinen Kolben gebracht und analysirt. Nun gab er, abgesehen von einem geringen Wassergehalt, der oft sehr schwer ganz zu entfernen ist, Kohlensäure 9,21 und Quecksilberoxydul 90,79, was nahe übereinstimmt mit der Formel $\dot{Hg}\ddot{C}$.

Was ich in dem Vorhergehenden Oxydul genannt habe, ist, wie Jeder finden kann, ein Gemenge von Oxyd und Metall; auf das Resultat der Analyse hat aber diese Zerfällung keinen Einflufs.

Kohlensaures Quecksilberoxyd.

Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wurde kalt mit doppelt-kohlensaurem Kali in Ueberschufs gefällt, und der Niederschlag, nachdem er mit kaltem Wasser gewaschen worden, bei gewöhnlicher Wärme der Luft getrocknet. Er enthielt Wasser 0,40, Kohlensäure 4,78 und Oxyd 94,82. Da ich hiebei fand, dafs die Kohlensäure bei einer bedeutend niederen Temperatur entwich, als die, bei der das Quecksilberoxyd reducirt wird, so stellte ich die Analyse auf gewöhnliche Weise mittelst Wägung an; sie gab Wasser 0,33, Kohlensäure 4,75, Oxyd 94,92. Geschieht die Fällung auf die Weise, dafs man die Lösung des salpetersauren Queck-

silberoxyds in die des doppelt-kohlensauren Kali's tröpfelt, so erhält man ganz dieselbe Verbindung, nämlich $\dot{H}g^4\ddot{C}$. Vermischt man eine kochende Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit doppelt-kohlensaurem Kali, und setzt man das Kochen eine Weile nach der Fällung fort, so enthält der Niederschlag kaum ein Procent Kohlensäure. Der Kohlensäuregehalt dieses Niederschlags ist verschieden, je nach den Umständen der Bereitung, vor Allem nach der Dauer des Kochens.

Kohlensaures Silberoxyd.

Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wurde mit reinem salzsäurefreien doppelt-kohlensauren Kali gefällt, der Niederschlag gewaschen und an einem dunklen Ort getrocknet. Bei Analyse gab derselbe Wasser 0,08, Kohlensäure 15,90 und Silberoxyd 84,02 Procent, entsprechend der Formel $\dot{A}g\ddot{C}$. Bei dieser Analyse wurde das Silber als Metall erhalten, und daraus die Menge des Oxyds berechnet. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man die Fällung siedendheifs bewirkt, oder die Lösung des salpetersauren Silberoxyds in die des doppelt-kohlensauren Kali's eintröpfelt.

VI. *Ueber die Wirkung des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff; von Hrn. Morin.*

(*Annal. de chim. et de phys. T. XLIII. p.* 225.)

Der Doppelt-Kohlenwasserstoff kann frei oder gebunden erhalten werden. Frei kann er im gasigen, flüssigen und starren Zustande erscheinen. Seine Verbindungen mit andern Körpern sind sehr verschiedenartig. Mit Wasser vereinigt, bildet er zwei Verbindungen, die durch die Arbeiten von Saussure zu den bestgekannten gehören.

Die eine derselben entsteht aus der Vereinigung von 1 Vol. (oder 2 Atomen) Kohlenwasserstoff und 1 Vol. (oder 1 Atom) Wasserdampf, und ist unter dem Namen *Alkohol* bekannt.

Die andere besteht aus 2 Vol. (oder 4 Atomen) Kohlenwasserstoff und 1 Vol. (oder 1 Atom) Wasserdampf; man nennt sie *Aether*.

Den Aether kann man als ein *Proto*-, und den Alkohol als ein *Deuto*-Hydrat vom Doppelt-Kohlenwasserstoff ansehen.

Bei Untersuchung der Eigenschaften des Doppelt-Kohlenwasserstoff- oder ölbildenden Gases haben die holländischen Chemiker bemerkt, dafs aus der Einwirkung des Chlors auf dieses Gas eine besondere ölige Substanz entsteht. Seitdem haben die HH. Robiquet und Colin neue Versuche über diese Substanz angestellt, und dabei gefunden, dafs dieselbe sich in reichlicher Menge und unter gänzlichem Verschwinden beider Gase bildet, wenn man gleiche Volumina von ihnen mit einander vermischt. Sie schlossen daraus, die ölige Materie sey eine Verbindung von gleichen Maafsen Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Allein ihre Analyse dieser Substanz stimmte nicht mit einer solchen Zusammensetzung überein. Da sie selbst indefs auf diesen Theil ihrer Arbeit keine grofse Wichtigkeit legten, so wurde die untersuchte Substanz von jetzt an mit dem Namen *Chlorkohlenwasserstoff* belegt.

Das Wasser ändert durch seine Verbindung mit andern Körpern die Eigenschaften derselben wenig ab, wie man diefs an der Mehrzahl der Hydrate sieht. Diese Analogie war es ohne Zweifel, welche Berthollet bewog, den Chlorkohlenwasserstoff für einerlei zu halten mit dem ölig aussehenden Körper, welchen man beim Hineinleiten eines Stroms von Chlor in Alkohol oder Aether bekommt. Diese Meinung war durch keine Er-

fahrung unterstützt, und wurde auch von den HH. Colin und Robiquet bestritten.

Den spätern Untersuchungen des Hrn. Despretz zufolge, sollen die öligen Flüssigkeiten, welche aus der Einwirkung von Chlor auf Alkohol und auf Aether entstehen, von einander verschieden seyn. Die aus dem Alkohol hervorgehende, soll aus der Verbindung von einem Volum Chlor mit zwei Vol. Doppelt-Kohlenwasserstoff entspringen.

Ueberrascht von diesen Meinungsverschiedenheiten habe ich, zur Erlangung genauerer Kenntnisse über die Verbindungen des Chlors mit dem gasigen und wasserhaltigen Doppelt-Kohlenwasserstoff, einige Versuche angestellt, deren Hauptergebnisse ich hier mittheilen werde.

Wirkung des Chlors auf den gasigen Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Der Beschreibung des Verfahrens, durch welches man den Chlorkohlenwasserstoff erhält, habe ich nichts hinzuzufügen; es ist vollkommen.

Die Analyse bewerkstelligte ich auf dieselbe Weise, welche die HH. Robiquet und Colin befolgten. Der Apparat bestand aus einer Porcellanröhre, einem kleinen Kolben mit Chlorkohlenwasserstoff an deren einem Ende, und einer in ein Quecksilberbad hinabreichendes Entwicklungsrohr an dem andern Ende. Nachdem ich die Röhre bis zum schwachen Rothglühen erhitzt hatte, verdampfte ich den Chlorkohlenwasserstoff langsam und fing die Gase auf. Ein wenig Kohle setzte sich dabei in der Röhre ab.

Aus 3,7 Grm. der öligen Substanz bekam ich 1,925 Litres eines Gases, bestehend sehr nahe aus:

2 Vol. Chlorwasserstoffsäure-Gas

1 Vol. eines besonderen Kohlenwasserstoffgases.

Die Zusammensetzung des letzteren Gases blieb sich im ganzen Laufe der Operation bis nahe gegen das Ende gleich.

Zu Anfange des Versuchs enthielt nämlich 1 Volumen:

2 Vol. Wasserstoffgas
0,6 Vol. Kohlendampf.

Und als die letzten Theile des Chlorkohlenwasserstoffs verdampft würden, fanden sich in einem Volumen des genanten Gases sehr nahe:

2 Vol. Wasserstoff
0,5 Vol. Kohlendampf *).

Diese Veränderung stimmt mit der wohlbekannten Eigenschaft des gasigen Doppelt-Kohlenwasserstoffs, destomehr Kohle abzugeben, je länger und stärker er erhitzt wird.

*) Die Resultate der Analyse des bei dieser Operation erhaltenen Kohlenwasserstoffgases waren:

Gas, beim ersten Theil der Operation erhalten	= 20 Vol.
Sauerstoffgas	=107 -
Rückstand nach der Verbrennung im Eudiometer	= 87 -
Rückstand nach der Behandlung mit Aetzkali .	= 75 -

daraus folgt:

Sauerstoff, verbraucht, im Ganzen: =32 Vol.; nämlich:
zur Bildung v. Kohlensäure =12 Vol. =12 Vol. Kohlendampf
zur Bildung von Wasser =20 Vol. =40 Vol. Wasserstoffgas

20 Vol. des analysirten Gases = { 40 Vol. Wasserstoffgas; 12 Vol. Kohlendampf }

also:

1 Vol. desselben = { 2 Vol. Wasserstoffgas; 0,6 Vol. Kohlendampf. }

Zweiter Versuch.

Gas am Ende der Operation	=24 Vol.
Sauerstoff	=70 -
Rücktatnd nach der Verbrennung	=44 -
Rückstand nach der Behandlung mit Aetzkali .	=32 -

daraus folgt:

Sauerstoff, verbraucht im Ganzen =38 Vol.; nämlich:
zur Bild. v. Kohlensäure = 12 Vol. =12 Vol. Kohlendampf
zur Bildung v. Wasser = 26 Vol. =52 Vol. Wasserstoffgas

24 Vol. des analysirten Gases = { 52 Vol. Wasserstoffgas; 12 Vol. Kohlendampf }

Also 1 Vol. desselben = { 2,16 Vol. Wasserstoffgas; 0,50 Vol. Kohlendampf. }

wird. Und man begreift demnach, daſs die Zusammensetzung dieses Gases je nach dem Hitzgrad, dem es ausgesetzt war, verschieden seyn muſs.

Vergleichen wir diese Resultate mit der über dem Chlorkohlenwasserstoff angenommenen Hypothese.

Nach dieser Hypothese würden 3,7 Grm. Chlorkohlenwasserstoff an Chlorwasserstoffsäure ein Viertel mehr, und an Kohlenwasserstoff, angenommen, ein Volumen desselben enthalte 2 Volumen Wasserstoffgas, ein Drittel weniger geliefert haben, als man an diesen Gasen in der obigen Analyse erhielt *).

Wie man sieht, lassen sich die Resultate, welche ich erhielt, nicht mit der bisher angenommenen Hypothese vereinbaren, daſs das vom Doppelt-Kohlenwasserstoff absorbirte Volumen Chlor sich gänzlich im Chlorkohlenwasserstoff befinde. Vielmehr ist eine beträchtliche Menge des Chlors bei der Verbindung verschwunden.

Wenn man die Verbindung des Chlors mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoff über Wasser bewerkstelligt, so wird dieses sogleich stark sauer, wenn man auch vorher den Kohlenwasserstoff mit einer Lösung von Aetzkali gewaschen, und das Chlor durch eine Säule Chlorcalcium geleitet hat, um beide von den etwa in ihnen enthaltenen Säuren zu befreien.

*) Zufolge der angenommenen Hypothese sind:

3,7 Grm. Chlorkohlenwasserstoff { 2,605 Grm. od. 0,83 Litr. Chlor; 1,095 Grm. od. 0,83 Litr. Kohlenwasserst.

aber 0,83 Litr. Chlor = 1,660 Litr. Chlorwasserstoffsäure.

Andererseits:

1,095 Grm. od. 0,83 Litr. Doppelt-Kohlenwasserstoff = 0,056 Grm. Wasserstoff

0,83 Litr. Chlor erfordern, um Chlorwasserstoffsäure zu werden = 0,028 Grm. Wasserstoff

Rest = 0,028

und 0,028 Grm. Wasserstoffgas = $\frac{0,83 \text{ Litr.}}{2}$ = 0,415 Litres Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Dieses saure Wasser, mit doppelt-kohlensaurem Kali gesättigt, giebt, nach Verdampfung zur Trockne und Glühung des Rückstandes, eine Quantität Chlorkalium, dessen Chlor die Hälfte von dem bei der Operation absorbirten ist *).

Nachdem diese Wirkungsweise des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff einmal bekannt ist, hat es keine Schwierigkeit, den Vorgang einzusehen. Denn, gesetzt, man habe vier Volumina oder Atome von jedem Gase, so wird von den 4 Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff, welche aus 4 Atomen Kohlendampf und 8 Atomen Wasserstoff bestehen, ein Atom seine Bestandtheile an das Chlor abtreten.

*) Das Doppelt-Kohlenwasserstoffgas führt oft, bei etwas rascher Entwicklung, schweflige Säure mit durch die Kalilauge; sonst aber erhält man es immer ganz geruchlos.

Folgendes sind die Einzelheiten eines unter den ungünstigsten Umständen angestellten Versuchs:

22,6 Grm. öliger Substanz erhalten = 12,7 Grm. Chlor

Die saure Flüssigkeit, mit doppelt-kohlensaur. Kali gesättigt, eingetrocknet und geglüht, lieferte eine Masse = 102,8 Grm.

Aus der Lösung dieser Substanz erhielt ich mit Chlorbarium:

16 Grm. kohlensauren Baryt = 11,233 Grm. geschmolznen kohlensauren Kali's
47,2 Grm. schwefelsauren Baryt = 35,32 Grm. schwefelsauren Kali's
Der schwefelsaure Baryt entstand aus der schwefligen Säure, die auf Kosten des Wassers durch das Chlor in Schwefelsäure verwandelt worden war.
Das correspondirende Chlorkalium = 29,8 Grm.

Im Ganzen abzuziehen — 76,35

Rest — 26,45

26,45 Grm. Chlorkalium = 12,6 Grm. Chlor.

2 Atome Wasserstoff verbinden sich nämlich mit 2 At. Chlor zu 2 Atomen Chlorwasserstoffsäure;

1 Atom Kohlendampf und 2 Atomen Chlor erzeugen 1 Atom Kohlenchlorür.

Die rückständigen 3 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoff verbinden sich mit diesem Kohlenchlorür (*protochlorure de carbone*) zu der öligen Substanz.

Das Atomengewicht dieser Substanz entspringt demnach aus der Addition von:

3 Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff
1 Atom Kohlenchlorür

und beträgt demnach: 785,8368.

Zugleich bilden sich 2 Atome Chlorwasserstoffsäure, oder dem Gewichte nach: 455,1296.

Das Gewicht dieser beiden Körper entspricht dem von 4 At. Chlor und 4 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Die Gewichtsmengen, welche ich erhielt, entsprechen diesen Zahlen vollkommen *).

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung der öligen Substanz mit den Resultaten der Analyse. Wir haben gesehen, daſs Chlorwasserstoffsäure, ein Kohlenwasserstoffgas und Kohle gebildet werden.

3 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoff entspringen aus der Verbindung von

3 At. Kohlenstoff, und
6 At. Wasserstoff.

*) 4 Atome Chlor $= 221,325 \times 4 = 885,3000$
4 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoff $= 88,9166 \times 4 = 355,6664$
$\overline{1240,9664}$

Sie gaben:
1 At. öliger Substanz entstehend aus:

$$\left.\begin{array}{l} \text{3 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff} \quad 266,7498 \\ \left.\begin{array}{r}\text{1 At. Kohlen-} \\ \text{chlorür}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{1 At. Kohle } 76,437 \\ \text{2 At. Chlor } 442,650\end{array}\right\} = 519,087 \end{array}\right\} = 785,8368$$

2 Atome Chlorwasserstoffsäure $= 455,1296$
$\overline{1240,9664}$

1 Atom Kohlenchlorür besteht aus:

1 At. Kohle
2 At. Chlor.

Das Chlor zersetzt 1 Atom Doppelt-Kohlenwasserstoff, bemächtigt sich 2 At. Wasserstoffs und bildet mit ihnen 2 At. Chlorwasserstoffsäure. Jedes dieser Gase giebt 1 At. Kohlenstoff ab.

2 Atome Kohle setzen sich demnach in der Röhre ab; die rückständigen
2 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoff werden frei.

Diefs ist das erste Resultat der Zersetzung der öligen Substanz *).

Der Doppelt-Kohlenwasserstoff giebt seinerseits in der Hitze Mengen von Kohle ab, die nach dem Grade der Temperatur verschieden sind, während der Wasserstoff vermöge derselben Ursache den Verdichtungszustand, welchen er im Doppelt-Kohlenwasserstoff besafs, entweder behalten oder verlieren mufs.

In allen Fällen mufs das Gas, welches man bekommt, eine Menge Wasserstoff enthalten, die 2 Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff entspricht.

Nach diesen Datis sind die Volumina:

für 2 Atome Chlorwasserstoffsäure 4 Vol.
- 2 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoff 2 Vol. **).

*) 1 Atom öliger Substanz =785,8368
Aus seiner Zersetzung entsteht:
2 At. starre Kohle, nämlich:
1 At. aus dem Kohlenchlorür 76,437 } =152,874
1 At. aus dem von 2 At. Chlor zersetztem 1 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff 76,437 }
2 At. Chlorwasserstoffsäure-Gas 455,1296
2 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff 177,8332
785,8368

**) 1 Atom öliger Substanz erzeugt bei der Zersetzung:
455,1296 Gew. v. 2 At. Chlorwasserstoffsäure / 1,6205 Grm. Gew. eines Litr. v. diesem Gase =279 Vol. d. h. =2

Bei dem erwähnten Versuch besafs der Wasserstoff des erhaltenen Gases dieselbe Verdichtung wie im ölbildenden Gase; 2 Vol. desselben repräsentirten demnach 2 Vol. dieses letzteren Gases.

Der Rechnung nach mufsten nun 3,7 Grm. öliger Substanz bei der Analyse geben:

	Berechnet.	Erhalten.	Unterschied.
Chlorwasserstoffsäure-Gas	1,321 Ltr.	1,255 Ltr.	0,066 Ltr.
Kohlenwasserstoff-Gas	0,660 -	0,670 -	0,010 -

Diese Unterschiede, welche
bei der Chlorwasserstoffsäure auf 5 Procent
und beim Doppelt-Kohlenwasserstoff auf $1\frac{1}{2}$ Procent
steigen, liegen innerhalb der Gränzen von Genauigkeit, die ein Versuch dieser Gattung zuläfst.

Es ist zu bemerken, dafs, in der Analyse der HH. Robiquet und Colin, die Volumina der beiden erhaltenen Gase ebenfalls in dem nämlichen Verhältnisse standen, und dafs in der Annahme, das von ihnen aufgefangene Kohlenwasserstoffgas habe dieselben Proportionen Wasserstoff und Kohle wie hier enthalten, die bei seiner Zerlegung angewandte Menge Sauerstoffgas zu klein zu seiner vollständigen Verbrennung seyn würde.

Es scheint demnach erwiesen, dafs der Chlorkohlenwasserstoff nicht besteht aus:

1 Atom Chlor und
1 Atom Doppelt-Kohlenwasserstoff,

sondern aus:

1 Atom Kohlenchlorür und
3 Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff

Wirkung des Chlors auf den Alkohol.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, bestand aus einem Kolben zur Entwicklung von Chlor und aus vier

$\frac{177{,}8332 \text{ Gew. v. 2 At. Dopp. Kohlenwasserst.}}{1{,}2752 \text{ Grm. Gew. eines Litr. v. diesem Gase.}} = 139{,}5 \text{ Vol. d.h.} = 1$

Flaschen (*Eprouvettes*), von denen die erste Chlorcalcium, die zweite Alkohol, die dritte Wasser, und die vierte eine Lösung von Chlorkalk enthielt. Das Wasser war bestimmt, die erzeugte Salzsäure zu absorbiren; die Lösung von Chlorkalk hatte den Zweck, die etwa entweichende Kohlensäure zu sättigen.

Wird ein Strom Chlor sehr langsam durch reinen Alkohol geleitet, so verschwindet diefs Gas anfangs gänzlich, und es setzt sich am Boden des Gefäfses eine ölig aussehende grünliche Flüssigkeit ab. Nach und nach vermindert sich die Absorption des Chlors, doch hört sie erst nach mehreren Tagen gänzlich auf, wann die Blasen, beim Hindurchgehen durch die Flüssigkeit an Volumen zunehmen.

Zu diesem Zeitpunkte nehmen die Flasche, in welcher die Reaction stattfindet, zwei Flüssigkeiten ein. Das untere Drittel etwa besteht aus einer öligen Substanz, während eine rauchende sehr saure Flüssigkeit im oberen Theile befindlich ist. Beide können durch einen kleinen Ueberschufs von Chlor grün gefärbt seyn.

Die Gewichtszunahme der Flaschen, worin der Alkohol und das Wasser enthalten ist, zeigt die Menge des absorbirten Chlors an.

Durch Sättigung der sauren Flüssigkeiten mit doppeltkohlensaurem Kali, erhält man Chlorkalium, das, nach dem Eintrocknen und Schmelzen, die Menge der erzeugten Chlorwasserstoffsäure abgiebt.

Wenn man die beiden Flüssigkeiten, welche aus der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entstehen, von einander trennt, und die leichtere mit Wasser vermischt, so schlägt sich eine ölige Substanz nieder, die ganz der schwereren Flüssigkeit ähnlich ist. Ein Theil derselben bleibt jedoch im Wasser gelöst; er ist gröfser oder geringer, je nach der Menge der Chlorwasserstoffsäure, die ihm als Lösemittel diente. Um ihn annähernd zu bestimmen, wog ich die beiden Flüssigkeiten in der Flasche; durch Wasser sonderte ich von der oberen eine gewisse

Menge der öligen Substanz ab, und durch doppelt-kohlensaures Kali sättigte ich die Säure. Ihr Gewicht und das des Wassers, mit dem sie gemischt war, wurde durch die Menge des erhaltenen Chlorkaliums angezeigt.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs die ölige Substanz sich nicht in merklicher Menge im blofsen Wasser löse, machte ich ein Gemenge aus dieser Substanz, gasiger Chlorwasserstoffsäure und Wasser in denselben Verhältnissen, wie sie in der Flasche vorhanden waren. Bei Zusatz von Wasser löste sich von der öligen Substanz eine Gewichtsmenge auf, welche bis auf ein Geringes hinreichte, eine gleiche Menge wie die, welche der Kohlenwasserstoff des Alkohols erzeugte, zu ergänzen.

Die während der Operation in der letzten Flasche aufgefangene Kohlensäure betrug zu wenig, um in Betracht gezogen zu werden, und rührte wahrscheinlich vom Mangan her.

Auf diese Weise erkannte man:

Dafs das Chlor, welches im Ganzen mit dem Alkohol verbunden wird, seinem Volumen nach dem in dieser Flüssigkeit enthaltenen Doppelt-Kohlenwasserstoff gleich ist.

Dafs die Hälfte des Chlors dabei in Chlorwasserstoffsäure übergeht.

Dafs die andere Hälfte eine ölige Substanz bildet von gleichem specifischen Gewichte wie der Chlorkohlenwasserstoff *).

*) Hier das Einzelne eines Versuchs:
50 Grm Alkohol von 0,792 Dichte und 20° C. = 30,56 Grm. Doppelt-Kohlenwasserstoff.

	Berechnet.	Erhalten.	Unterschied.
30,56 Grm. Doppelt-Kohlenwasserstoff = Chlor . . .	76	79	3 bis 4½ Proc.
Chlor, das Chlorwasserstoff bildete	38	41,37	3,37 - 7 -
Oelige Substanz v. 38 Grm. Chlor erzeugt . . .	67,3	64	3,3 - 4½ -

Diese Resultate beweisen demnach:

1) Dafs das Chlor auf den Alkohol eine ähnliche Wirkung ausübt, wie auf den gasigen Doppelt-Kohlenwasserstoff.

2) Dafs die aus dem Alkohol erhaltene ölige Substanz eine gleiche Zusammensetzung hat wie der Chlorkohlenwasserstoff.

3) Dafs das Wasser des Alkohols bei dieser Wirkung ganz aufser Spiel bleibt.

Diese Resultate erlangt man allemal, wenn man bei einer wenig vom Eispunkt entfernten Temperatur arbeitet, den Strom von Chlor mäfsigt, und für eine vollständige Sättigung sorgt. Lange ehe dieser Punkt erreicht ist, scheint die Operation beendigt, weil das Gas den ganzen Apparat durchstreicht. Ich bekam deshalb bei meinen ersten Versuchenr eine ölige Substanz, welche an Menge und Dichte variirte. Ich wurde dadurch veranlafst, die Umstände der Sättigung näher zu erforschen, und erhielt von da ab beständige Resultate.

Die Bestimmung der öligen Substanz geschah folgendermafsen:

47,77 Grm. wurden geradezu oder durch Vermischung der sauren Flüssigkeit mit Wasser erhalten.

16,33 Grm. wurden im Wasser mittelst der sauren Flüssigkeit gelöst, weil 50,4 Grm. Säure von 1,16 Dichte, als die in der Flasche zurückgebliebene, die Lösung von 16,33 Grm. der Substanz in Wasser bewirkten.

Der Ueberschufs der Chlorwasserstoffsäure erklärt sich, wie man weiterhin sehen wird, aus der Wirkung der Wärme auf die in den wäfsrigen Flüssigkeiten zurückgebliebenen öligen Substanz.

2,15 Grm. öliger Substanz, auf gleiche Weise wie der Chlorkohlenwasserstoff analysirt, lieferten:

785 Cubikcentim. Kohlenwasserstoffgas, enthaltend ein gleiches Vol.
Wasserstoffg. = 393 C. C. Doppelt-Kohlenwasserstoff = 0,5 Grm.
368 C. C. Chlorwasserstoffsäure-Gas = 0,596 -
Chlorwasserstoffsäure, condensirt zwischen 597 Decigrm = 0,677 -
2 At. Kohle, entsprechend (berechnet) 0,427 -

2,200.

Man begreift, dafs die noch mit Alkohol vereinigte ölige Substanz Hrn. Despretz bei seinen Analysen eine gröfsere Menge Doppelt-Kohlenwasserstoff-Gas liefern mufste, wie in dem Producte aus der vollständigen Zersetzung des Alkohols durch Chlor vorhanden ist *).

Wirkung des Chlors auf den Aether.

Da der Aether, wie der Alkohol, obgleich in anderen Verhältnissen, aus Wasser und Doppelt-Kohlenwasserstoff besteht, so liefs sich vermuthen, dafs das Chlor auf ihn eine gleiche Wirkung haben werde wie auf den Alkohol.

Auch hier wurde der früher gebrauchte Apparat angewandt. Da man sorgfältig darauf sah, den Aether in der Temperatur 0° zu erhalten, den Strom des Chlors zu mäfsigen, und die Operation bis zur vollständigen Sättigung fortzusetzen, so ging alle erzeugte Chlorwasserstoffsäure in die das Wasser enthaltende Flasche über. In der, worin sich der Aether befand, blieb eine mit Chlor geschwängerte und dadurch grünlich gefärbte Flüssigkeit von gleicher Dichtigkeit mit dem Chlorkohlenwasserstoff. Die Trennung der Säure und der öligen Substanz war demnach vollständig bewirkt. Die Gewichtszunahme der Flaschen mit Aether und mit Wasser gab die Menge des absorbirten Chlors. Sie war, dem Volumen nach, dem im Aether enthaltenen Doppelt-Kohlenwasserstoff gleich. Die erzeugte Chlorwasserstoffsäure entsprach der Hälfte dieser Menge.

Die Menge der öligen Substanz war der des Chlor-

*) Herr Pfaff hat in einer seitdem erschienenen Abhandlung (Schweigg. Jahrbuch, Bd. 45. S. 204.) die ölige Substanz, welche aus der Wirkung des Chlors auf den Alkohol entsteht, untersucht. Aus der Menge des angewandten Chlors und dem specifischen Gewichte von 1,084, welches er dieser Substanz beilegt, ist indefs ersichtlich, dafs er eine unvollständige nicht vollendete Zersetzung des Alkohol erhalten hat. *P.*

kohlenwasserstoffs gleich, welche der Doppelt-Kohlenwasserstoff des Aethers erzeugen könnte.

Die Menge der aufgefangenen Kohlensäure war nur unbedeutend.

Das Wasser des Aethers bleibt bei der Wirkung des Chlors unthätig.

Die Wirkung des Chlors auf den Kohlenwasserstoff bleibt also einerlei, dieser mag nun als Gas, als Alkohol oder als Aether vorhanden seyn *).

So wie indeſs diese Wirkung auf den Aether bei Befolgung der angezeigten Vorsichtsmaſsregeln leicht zu erkennen ist, da sich die gebildete Säure wegen der geringen Wassermenge, die im Aether enthalten ist, leicht von der übrigen Substanz absondert; so entstehen bei Vernachlässigung auch nur einer Vorsichtsmaſsregel ungemein verschiedenartige Producte.

Ist die Sättigung unvollständig: so variirt die ölige Substanz in Dichtigkeit und Menge. Geht der Strom des Chlors zu rasch: so wird ein Theil des Aethers in die Flasche mit Wasser übergeführt, oder das Chlor wirkt nur unvollständig. Steigt die Temperatur: so reagirt die Chlorwasserstoffsäure, welche aus einem Theil des Aethers gebildet worden ist, auf die Bestandtheile des anderen und bildet leichten Salzäther, wie es mir bei einem meiner Versuche geschah.

Alle diese Umstände erklären die Verschiedenheit zwischen Hrn. Despretz's und meinen Resultaten.

Eigenschaften der öligen Substanz.

Obgleich, es erwiesen scheint, daſs die ölige Substanz, welche in diesen drei Reihen von Versuchen erhalten wurde, aus der Vereinigung von einem Atome Koh-

*) 40 Grm. Aether v. 0,712 Dichte, bei 24° C. =32 Grm. Doppelt-Kohlenwasserstoff

32 Grm. Doppelt-Kohlenwasserstoff	=80	Grm. Chlor
40 Grm. Chlor	=70,84	Grm. ölig. Substanz
Ich erhielt	=73,3	Grm.
Unterschied	= 2,46	Grm. oder 3 Proc.

lenchlorür und drei Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff hervorgeht, so bietet sie doch einige Verschiedenheiten dar, welche veranlafst haben, die von Berthollet über ihre Einerleiheit ausgesprochene Meinung zurückzuweisen.

Die aus dem gasigen Doppelt-Kohlenwasserstoff entstandene Substanz behält unter Wasser ihre gelbliche Farbe, hat einen süfsen durchdringenden Geschmack und einen sehr angenehmen Geruch.

Die mit den Hydraten des Doppelt-Kohlenwasserstoff erhaltenen Substanzen sind fast nicht von einander verschieden, aber ihr Geschmack ist schärfer als der der vorhergehenden und ähnelt sehr dem der Pfeffermünze. Ihr Geruch ist auch durchdringender. Unter Wasser werden sie nach einiger Zeit ganz farblos. Die mit Aether erhaltene wird schwarz, indem sie an das Wasser, mit dem sie in Berührung ist, Chlorwasserstoffsäure abgiebt. An der Luft stofsen sie nach einigen Stunden Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus und färben sich schwach. Diefs findet im höheren Grade als beim Chlorkohlenwasserstoffe statt *).

Wenn man Doppelt-Kohlenwasserstoff-Gas durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol bereitet, so behält dasselbe, auch wenn es durch eine Aetzlauge gegangen ist, einen aromatischen sehr angenehmen Geruch, welcher viele Aehnlichkeit mit dem des Chlorkohlenwasserstoffs besitzt. Der, von Hrn. Sérullas so wohl unter-

*) Die Cyanwasserstoffsäure zeigt ähnliche Verschiedenheiten, obgleich sie dabei ihre hauptsächlichsten chemischen und physikalischen Eigenschaften behält. So weifs jedermann, dafs die nach dem Verfahren von Scheele oder von Gay-Lussac und Vauquelin bereitete Säure sich mit sehr grofser Leichtigkeit zersetzt. Weniger bekannt ist es indefs, dafs die (nach dem zuerst von Westrumb angegebenen Verfahren) aus Berlinerblau oder Kaliumeisencyanür bereitete Säure mehrere Jahre hindurch ihre Klarheit, ihren Geruch und die Fähigkeit, blausaure Salze zu bilden, behält, wenn sie auch bis zu einer Dichte von 0,945 mit Wasser verdünnt ist. (Man vergleiche diese Annal. Bd. 92. S. 368. *P.*)

suchte, neutrale schwefelsaure Doppelt-Kohlenwasserstoff besitzt auch einen ähnlichen Geruch, obgleich in höherem Grade, und einen süfsen Geschmack. Diefs läfst mich glauben, wiewohl ich es durch keinen positiven Versuch unterstützen kann, dafs der Kohlenwasserstoff eine geringe Menge vom neutralem schwefelsauren Kohwasserstoff oder schwerem Weinöl durch die Aetzkalilauge mit hinwegführt, und dafs dadurch der Chlorkohlenwasserstoff den Geruch erhält, durch den er sich von den beiden andern öligen Substanzen unterscheidet.

Indefs, wenn auch diese Körper in dieser Beziehung einige Verschiedenheiten zeigen, so besitzen sie doch andere sehr wichtige Eigenschaften gemeinschaftlich, nämlich:

Ein specifisches Gewicht von 1,22 bis 1,24.

Grofse Löslichkeit im Aether und Alkohol.

Fast gänzliche Unlöslichkeit in reinem Wasser.

Löslichkeit dagegen in dieser Flüssigkeit, wenn man Chlorwasserstoffsäure zu Hülfe nimmt, die auch nach der Sättigung der Säure nicht aufgehoben wird.

Die wäfsrige Lösung dieser Substanzen, welche man auf diese Weise, nach dem Sättigen der Säure, jedoch ohne den sättigenden Körper in Ueberschufs hinzuzufügen, erhält, besitzt die Eigenschaft, beim Sieden dunkler zu werden und Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, gemengt mit Dämpfen der öligen Substanz, zu entwickeln. Diese Zersetzung ist der erste Schritt zu der, welche eintritt, wenn man die Dämpfe dieser Substanzen durch ein glühendes Porcellanrohr leitet.

Alle drei geben bei der Verbrennung eine grünliche Flamme und reichliche Dämpfe von Salzsäure.

Schlufsfolge.

Aus den in dieser Abhandlung aus einander gesetzten Thatsachen geht hervor:

1) Dafs der unter dem Namen *Chlorkohlenwasserstoff* bekannte Körper nicht, wie man bisher angenom-

men hat, aus gleichen Proportionen Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoff besteht, sondern aus einem Atom Kohlenchlorür (*protochlorure de carbone*) und drei Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff.

2) Dafs man durch Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Aether ölige Substanzen bekommt, die gleiche Zusammensetzung mit dem Chlorkohlenwasserstoff besitzen.

3) Dafs das Wasser der Hydrate des Doppelt-Kohlenwasserstoffs nichts mit der Wirkung des Chlors zu schaffen hat.

VII. *Ueber Aetherbildung durch Contakt-Elektricität; von F. Lüdersdorff* *).

Bei der eben jetzt schwebenden Frage über die Bildung des Aethers erlaube ich mir einige Versuche mitzutheilen, welche ich zur Aufklärung desselben Gegenstandes bereits im Jahre 1822 unternahm, und deren Resultate nicht eben geeignet sind, die jetzt herrschend gewordenen Theorien zu unterstützen. Ich wurde damals abgehalten die Versuche zu Ende zu führen, und bin auch jetzt noch verhindert dieselben von Neuem aufzunehmen; sie sind daher noch unvollständig, jedoch durch das dabei angewandte Agens sowohl, wie durch ihre Resultate

*) Wiewohl ich bekennen mufs, in vielen Stücken nicht gleicher Meinung mit dem Hrn. Verfasser seyn zu können, so sind doch die in dieser Abhandlung aufgestellten Erscheinungen zum grofsen Theil von der Art, dafs sich nur durch Versuche über ihre Richtigkeit entscheiden läfst. Bei dem Interesse des Gegenstandes, das noch erst durch den vorhergehenden Aufsatz erneut worden ist, dürfte sicher manche Idee durch die beschriebenen Versuche angeregt werden, und auch schon deshalb die Bekanntmachung derselben jedenfalls nicht ohne Nutzen für den Chemiker seyn. P.

nicht ohne Interesse, und vielleicht im Stande jetzt schon Beiträge zu einer künftigen allgemein gültigeren Aethertheorie zu liefern.

Da die Art und Weise der Zersetzung und Umwandlung des Alkohols in Aether damals keineswegs im Reinen war, wie sie es auch jetzt, selbst durch die interessanten Versuche der HH. Dumas und Boullay, Hennel und Sérullas, noch nicht ist, so glaubte ich der Sache näher zu kommen, wenn ich mich eines anderen Agens als der Säuren zur Zersetzung des Alkohols bediente. Demnach wandte ich mich an die Thätigkeiten der galvanischen Elektricität.

Sogenannter absoluter Alkohol von 0,789 spec. Gew. wurde durch eine Säule von 80 Elektromotoren, zu 6 Quadratzoll Gegenfläche, und einer Lösung von salzsauren Ammoniak als feuchter Leiter, oder Entbinder der Elektricitäten, nicht zerlegt, ungeachtet die Poldrähte der Berührung nahe waren. Nur ein Apparat von 80 Elektromotoren, zu 16 Quadratzoll Gegenfläche, war im Stande, unter sonst gleichen Umständen, denselben aufzuschliefsen. Die Zersetzung geschah in einer zum Auffangen des Gases bequem zugerichteten Glasröhre; die Poldrähte waren aus Platin, der eine im unteren Ende der Röhre eingeschmolzen, der andere durch das obere Ende eingeführt; sie waren zugespitzt und bis auf 0,1 Linie einander genähert. Das Auffangen des Gases geschah über Quecksilber. Die Battarde wirkte energisch, was sich durch eine anfänglich lebhafte Gasentbindung zu erkennen gab. Die Gasbläschen entwickelten sich in zitternder Bewegung, und wurden, mit bewaffnetem Auge betrachtet, zwischen den Polen attractiv und repulsiv bewegt, sich aufserdem in einer Spirale von der Rechten zur Linken drehend. Während der ersten Minuten nach dem Schliefsen der Kette war die Gasentbindung von einer funkenartigen Lichterscheinung begleitet, welche vom +Pol zum —Pol, der das Gas anscheinend allein ent-

wickelte, hinüber ging. Das Funkengeben liefs indefs bald nach, und eben so wurde die Gasentwicklung von Minute zu Minute schwächer, bis sie nach Verlauf von drei Stunden gänzlich aufhörte. Der Alkohol schien unverändert, wenigstens befand sich der veränderte Antheil in zu grofser Vertheilung, als dafs er hätte erkannt werden können. Das gesammelte Gas war permanent bei 0° R., es war also nicht verflüchtigter Alkohol, und folglich jener nicht unverändert. Verstärkte Funken der Maschinen-Elektricität liefsen keinen Einflufs auf dasselbe wahrnehmen; es verbrannte mit blauer in's Lichte übergehender Flamme. So weit die mit seiner geringen Quantität proportionalen Untersuchungen.

Alkohol von 0,809 spec. Gew. erfuhr den Einflufs der Contactelektricitäten schon bedeutender, obschon die Säule nicht neu aufgebaut, die Platindrähte noch dazu mehr von einander entfernt worden waren. Heftig und tumultuarisch war die Entwicklung der Gasbläschen, jedoch allein vom — Pole, aus dessen Spitze sie sich nicht allein entbanden, sondern auch aus der Seitenfläche desselben gegen 1 Linie tiefer entsprangen. Die Bläschen wurden von ihrer geraden Aufsteigung ab zum seitwärts stehenden + Pol hingeleitet, und um das Dreifache vermehrt, wenn die Glasröhre in der Gegend der Zersetzung gelinde erwärmt ward. Nachdem die Säule 8 Tage lang ihren Einflufs auf den Alkohol ausgeübt hatte — die Thätigkeit der Zersetzung war während dieser Zeit dieselbe geblieben — exhalirte der galvanisirte Alkohol einen eigenthümlichen Geruch, der zwischen dem Geruch von *Trigonella Foenum graecum*, und dem der Blüthen von *Saponaria officinalis* mitten inne lag. Er reagirte schwach sauer, und das durch ihn geröthete Lackmuspapier verlor seine Röthe *nicht*, weder bei der Temperatur der Atmosphäre, noch bei einer höheren Wärme. Das Gas reagirte nicht sauer, verbrannte mit dunkelblauer Flamme und schien mit der atmosphärischen Luft gleiche

Schwere zu haben, indem es nur dann fortbrannte, wenn der Cylinder umgestürzt wurde. Die Pole der Platindrähte hatten von ihrem früheren Glanze eingebüfst, und waren wie mit einer Fettigkeit überzogen.

Schliefst man den Bogen der Kette in Weingeist von 0,818 bis zu 0,984 spec. Gew. oder von 90 bis 10 Proc. dem Gewichte nach, so geht die Zersetzung unter gleichen Erscheinungen, doch um so lebhafter vor sich, je wäfsriger der Alkohol ist; das Product indessen ist verschieden. Der galvanisirte Alkohol riecht und schmeckt nun auffallend nach Salpeteräther *), selbst wenn er nur 12 Stunden dem galvanischen Conflict ausgesetzt gewesen war, und reagirt dabei sauer; ist unter allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, ohne etwas abzuscheiden. Für sich aus dem Marienbade destillirt, liefert er ein Destillat von 0,840 spec. Gew., welches noch säuerlich reagirt, aber einen durchdringenden Aethergeruch und Geschmack besitzt. Der Rückstand, dem Volumen nach gleich dem Destillat, ist stark sauer, riecht noch ätherartig, jedoch nach Essigsäure, wird durch Kalkwasser nicht getrübt, auch nicht durch essigsaures Blei, nicht durch salpetersaures Silber. Diefs sind die Eigenschaften eines Gemenges von Weingeist und einem eigenthümlichen riechbaren Wesen, wie es nach einem 72stündigen Galvanisiren aus einem Weingeist, welcher auf 3 Gewichtstheile absoluten Alkohol 1 Gewichtstheil Wasser enthält, entstanden ist.

Ich will das gebildete riechbare Wesen Sauerstoffäther nen-

*) Ich hielt ihn damals wirklich für Salpeteräther, und gab darüber durch den Geh. Rath Hermbstädt eine Notiz in Schweigger's Journal etc. Wiewohl nun zur Entstehung dieses Aethers nach der jetzigen Ansicht von der Constituirung desselben kein hinreichender Grund vorhanden war, so ist es noch keineswegs erwiesen, ob sich nicht auf diese Weise Salpeteräther bilden könne, weil es sehr fraglich ist, ob der Salpeter-, Essig-, Chlor-Aether, wie sie jetzt dargestellt werden, wirklich isolirt sind.

nennen — wiewohl ich es nicht habe isoliren können — weil nicht allein die folgenden Versuche beweisen, dafs der Sauerstoff mittel- oder unmittelbar bei seiner Bildung eine grofse Rolle spielt, sondern weil er, so weit die Geruchsorgane Reagentien seyn können, mit Scheele's und Döbereiner's Sauerstoffäther viel Aehnlichkeit besitzt, und kein Weinöl, auch kein Chloräther *) seyn kann, da diese selbst in Weingeist schwer auflöslich sind, also selbst in der kleinsten vorhandenen Menge sichtbar werden müfsten, und endlich eine viel geringere Flüssigkeit besitzen als jene.

Dafs der Sauerstoff des Alkohols und des damit verbundenen Wassers unter Einflufs der Elektricität zur Erzeugung jenes Gebildes besonders thätig seyn müsse, sprach sich schon unverkennbar darin aus, dafs, ungeachtet der energischen Zersetzung des Alkohols, nicht eine Spur davon gasförmig frei wurde. Um nun seinen mittel- oder unmittelbaren Antheil zu erforschen, wurde der vorbeschriebene Versuch dahin abgeändert, dafs in einem, dem vorigen ganz gleichen Gemisch von Alkohol und Wasser, der galvanische Conflict anstatt durch Pole von Platin durch Pole von Zink veranlafst wurde. Die Phänomene der Zersetzung waren folgende: Schon in wenigen Minuten nach dem Schliefsen der Kette belegte sich der + Pol mit einer weifsen opalisirenden Gallerte, die sich nach und nach ablöste und in der Flüssigkeit schwebend verharrte. Während dieser Vorgänge fand unter einem zischenden Geräusch ein ununterbrochenes Ueberschlagen von Funken von dem einen Pol zum andern statt. Nach Verlauf von 48 Stunden senkte sich die Gallerte zu Boden und hatte ihre Durchscheinbarkeit verloren. Dieselben Erscheinungen gaben Pole von Blei, und diese fast

*) Ich halte das Chlor im Chloräther keineswegs für einen Bestandtheil, sondern nur für ein Gemengtheil desselben, da die befolgten Reinigungsmethoden nichts weniger als vermögend sind, die Chlorwasserstoffsäure hinwegzunehmen.

noch auffallender. Die Flüssigkeit ist in beiden Fällen unverändert, und es scheint als habe die Thätigkeit der Säule nur auf das beigemengte Wasser gewirkt, und während sie den einen seiner Bestandtheile frei gemacht, den andern mitdem Metall der Pole zu Oxyd verbunden. Das dabei entbundene Gas brennt, in Berührung mit der atmosphärischen Luft, mit bleicher Flamme, verpufft dagegen in Verbindung mit derselben; ist also wohl nur Wasserstoffgas. Der so galvanisirte Alkohol ist so geruchlos wie zuvor, und eben so neutral; die Verwendung des Sauerstoffs zur Oxydation der Pole hat ihm folglich seine Indifferenz verliehen, die ihm wahrscheinlich so lange würde verstattet gewesen seyn, als er noch Wasser zur Zerlegung hergeben und die Pole sich noch oxydiren konnten. Sonach hat der Sauerstoff einen sichtbaren Einflufs auf die Bildung des galvanischen Aethers, doch wahrscheinlich nur einen mittelbaren, indem die entgegengesetzten elektrischen Thätigkeiten, bei ihrem Streben, Repräsentanten ihrer Werthe aus den ihrer Action preisgegebenen Substanzen zu scheiden oder zu bilden, den losgetrennten Sauerstoff auf der positiven Seite mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu Essigsäure, auf der negativen Seite aber zu Kohlenwasserstoff (im Minimum) verbunden, während, wenn sich die Quantitäten der vorhandenen Bestandtheile nicht vollkommen zu diesen repräsentirenden Erzeugnissen verwenden lassen, die übrigbleibenden Atome von Kohlen- und Wasserstoff, vielleicht unter Zutritt einer nothwendigen Menge Sauerstoff, zu einer indifferenten Materie, dem galvanischen Aether zusammentreten.

Unerwartet, aber doch der Tendenz der elektrischen Thätigkeit gemäfs, waren die Resultate einer Reihe von Versuchen, bei denen der Alkohol im Beiseyn einer Säure der Action der Kette blofsgestellt war. So wurden 2 Th. rauchende Chlorwasserstoffsäure, mit 5 Th. absoluten Alkohol (0,789 spec. Gew.) vermischt, dem galvanischen Ein-

flufs ausgesetzt. Eine heftige Gasentbindung, *doch nur vom negativen Pole*, war die nächste Aeufserung des galvanischen Conflictes. Nach Verlauf von 14 Stunden theilte sich die in Zersetzung begriffene Flüssigkeit in zwei Schichten, deren Gränze zwischen den Polen war. Die untere, welche den +Pol umgab, besafs eine gelbe Farbe, wogegen die obere farbenlos erschien. Das Volumen der letzteren vermehrte sich von Zeit zu Zeit, in welchem Verhältnifs das der anderen abnahm. Dadurch wurde die Gränze beider Schichten tiefer gestellt, der +Pol rückte also gleichfalls an die farbenlose Schicht. Wurden die Pole umgekehrt, so dafs der, welcher die gelbe Schicht umgab, $-E$, der andere aber $+E$ erhielt, so theilten sich die Zonen anfänglich schärfer von einander ab. Der negative Pol, jetzt in der gelben Zone stehend, entwickelte nun äufserst heftig Gas fast bis auf einen Zoll tief aus dem Mantel seines Drahtes, gleichzeitig aber machte er seine Repulsionskraft für die polarisch gleichwerthige gelbe Flüssigkeit geltend, und dieselbe verschwand allmälig, indem die ganze Flüssigkeit eine homogene Farbe annahm. Ungeachtet die Pole nach dieser Ausgleichung ihre Werthe behielten, fand doch keine umgekehrte Schichtenbildung statt, was jedoch der verschiedenen specifischen Schwere der gemischten Flüssigkeiten zur Last fällt; indem die schwerere gelbe Schicht nicht auf der leichteren farblosen schwimmen konnte, wie es bei einer wirklichen Trennung hätte seyn müssen, da ihr entsprechender Pol sich im oberen Theil der Zersetzungsröhren, also zur Erde gekehrt, befand. Erhielten die Pole ihre ersten, mit den specifischen Schweren der Schichten der Stellung nach correspondirenden, Werthe zurück, so erfolgte die Schichtenbildung fast augenblicklich wieder.

Die Ergebnisse des Versuchs waren nun folgende: Das entwickelte Gas verpuffte mit atmosphärischer Luft, und es legte sich ein Wasserthau an die innern Wände

des Gefäfses an; mit Chlor dagegen verpuffte es zu Chlorwasserstoffsäure, ohne dafs sich ein bemerkbar öliges Wesen oder Kohle absetzte; für sich verbrannte es mit bläulicher Flamme. Es scheint nach jenem nur Wasserstoffgas, nach der Farbe seiner Flamme jedoch Kohlenwasserstoffgas gewesen zu seyn. Der Salzsäure-Alkohol, wie ich ihn der Kürze wegen nennen will, auf eine Porcellanschaale ausgegossen, trennte sich sogleich in zwei Flüssigkeiten, von denen die eine farblos, sehr liquide, von einem äufserst *gewürzhaften*, *süfslichen* Geschmack war, und den intensivsten Aethergeruch exhalirte. Diese Flüssigkeit zog sich an den Wänden der Schaale ätherartig in die Höhe, und verschwand nach sehr kurzer Zeit — mit ihr aller Geruch. Die zweite Flüssigkeit blieb dickflüssig, hochschwefelgelb und rauchend zurück; sie war höchst concentrirte Salzsäure, schien jedoch ein öliges Wesen, vielleicht Chloräther, eingeschlossen zu haben.

Aehnlich verhielten sich Gemische von Alkohol und Essigsäure, nur war hier das entwickelte Gas kohlenstoffreicher, auch fand, wenn die in unsichtbaren Schichten erfolgende wahrscheinliche Trennung der Flüssigkeiten der Stellung der Pole entsprach, der + Pol nämlich von der Erde nach oben gekehrt war, von diesem eine schwache Gasentbindung statt. Die 72 Stunden galvanisirte Flüssigkeit war in ihrem äufseren Erscheinen, so weit sich's um neue Gebilde handelt, der vorigen ganz gleich, sie roch und schmeckte ihr analog, und verflüchtigte sich unter demselben Verhalten gleich rasch.

Dieselben Resultate gab ein Gemisch von 10 Theilen Alkohol und 1 Theil rauchender Schwefelsäure, nur war durch keine Stellung der Pole vom + Pol Gas zu erhalten.

Eben so verhielt sich Alkohol, welcher bei +12° R. mit schwefligsaurem Gas gesättigt war, indefs fand durch das Anschiefsen von durchsichtigen, pyramidenförmigen Krystallen auf den — Pol eine sichtbare Zerlegung der

schwefligen Säure statt. Das Gas verbrannte mit grünlicher Flamme. Die 72 Stunden galvanisirte Flüssigkeit roch ein wenig *zwiebelartig*, aufserdem aber durchdringend nach Salpeteräther.

Verschieden zeigten sich die Ergebnisse, wenn gleiche Theile rauchender Schwefelsäure und Alkohol galvanisirt wurden. Im Aeufsern wurde diefs Gemisch zwar gleich dem Salzsäure-Alkohol afficirt, doch mit Reduction eines Antheils Säure zu Schwefel. Das Gas entzündete sich mit Detonation, verbrannte dann aber ruhig mit fast lichtloser Flamme. Die Flüssigkeit hatte eine undurchsichtige Beschaffenheit, und dunkel schwarzbraune Farbe angenommen; sie trennte sich auf der Schaale in zwei Antheile, von denen der eine farbenlos, durchsichtig sich ätherartig in die Höhe zog, und bald verschwand, roch anis-zwiebelartig, doch auffallend nach *Essigäther*. Nur der letztere Geruch verschwand mit der ätherischen Flüssigkeit zugleich, der andere verblieb nach ihrer Verdunstung dem braunen Rückstand, aus welchem durch Wasser eine gleichfarbige flockige Materie ausgeschieden wurde.

Wurde absoluter Alkohol von 0,789 spec. Gew. mit wasserfreier Schwefelsäure, dem rauchenden Wesen der Nordhäuser Säure, so weit gesättigt, dafs er ein specifisches Gewicht von 1,013 erhielt, und dann galvanisirt, so sprach sich die Thätigkeit der Säule zuerst durch eine lebhafte Gasentwicklung vom — Pole und durch Absonderung einer flockigen Substanz, wonach sich die Flüssigkeit entfärbte, aus. Das erhaltene Gas verbrannte gleich dem im vorigen Versuch, roch jedoch ein wenig nach Schwefelwasserstoffgas. Die Flüssigkeit reagirte sauer (sie that es auch vorher) und verbreitete einen *heftigen Knoblauchgeruch*, der selbst die anstofsenden Zimmer unerträglich erfüllte. Da ihn nur das Vorhandenseyn von Hydrothionsäure zu veranlassen vermochte, indem auf keine Weise Arsenik mit im Spiel seyn konnte, so wurde eine Portion der Flüssigkeit in einer kleinen tubulirten

Retorte, deren Schnabel in einer essigsauren Bleisolution hing, erwärmt. Die Gasbläschen, die sich entwickelten, reagirten indessen nicht im Mindesten auf das Blei. Eben so wenig brachte essigsaures Blei geradezu in der mit Wasser versetzten Flüssigkeit Schwärzung hervor, sie trübte sich nur und liefs schwefelsaures Blei schneeweifs zu Boden fallen. Demnach gehört jener Geruch einem eigenthümlichen Wesen an, und wahrscheinlich demselben, welches ihn, nach Sérullas, bei der Einwirkung von Kalium auf seinen sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff, und nach Dumas und Boullay, bei der Reinigung ihres Oxaläthers durch Bleiglätte, exhalirt. Eine dritte Portion jener Flüssigkeit gelinde erwärmt, exhalirte den vorerwähnten Geruch äufserst heftig, bis sie anfing dicke Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auszustofsen. Nach dieser Operation dem freiwilligen Verdunsten überlassen, schossen nach mehreren Wochen kleine farblose Krystalle aus ihr an. —

Denselben Knoblauchgeruch zeigte absoluter Alkohol, welcher bei $-4°$ R. bis zu 0,998 spec. Gew. mit schwefelsaurem Gas geschwängert war. Die Wirkung der Säule war in dieser Flüssigkeit nur von kurzer Dauer, indem die Menge des zwischen den Polen reducirten Schwefels isolirend wirkte.

Schwefelwasserstoffgas in Alkohol galvanisirt, setzte zwischen beiden Polen Dendriten von Kohle ab, ohne dafs eine erkennbare Veränderung in der Flüssigkeit, die übrigens nur kurze Zeit unter dem galvanischen Einflufs gestanden hatte, vorgegangen wäre.

Bei den ersten dieser Versuche schienen die Säuren nur einen mittelbaren Antheil an der Bildung der ätherartigen Materie gehabt, und nur durch ihre intensive Polarisation diese Bildung befördert zu haben. Sie erschienen nämlich, so wie die elektrische Thätigkeit in der sauren alkoholischen Flüssigkeit zu walten begann, als kräftige Repräsentanten der Positivität, und veranlafsten

so, da der Alkohol als solcher in seiner negativen Polarität jener nicht mit gleicher Intensität das Gleichgewicht halten konnte, eine lebhafte Thätigkeit des negativen Pols zur Bildung einer hinreichend negativen Verbindung, die nun wieder mittelbar zu Gunsten der Aetherbildung wirkte.

In naher Beziehung zu den ersten dieser Versuche stehen einige andere, die ich hier kürzlich anführen werde.

Wird ein Gemenge von gleichen Theilen absolutem Alkohol, englischer Schwefelsäure und Manganhyperoxyd vorsichtig gemischt, und nach 24 Stunden langsam destillirt, so geht eine alkoholische Flüssigkeit von demselben eigenthümlichen Geruch über, welcher sich durch galvanischen Einfluſs aus beinah absolutem Alkohol (0,809) bildete, ohne daſs jedoch die dazu gehörige Substanz abgeschieden werden konnte.

Der andere Versuch bezieht sich auf die Bereitung des Döbereiner'schen Sauerstoffäthers, den ich, nach meinem damaligen Protocoll, minder geschickt aus gleichen Theilen absolutem Alkohol und rauchender Schwefelsäure auf vier Theile Manganhyperoxyd bereitete, ihn aber, wegen der ungemein heftigen Aufeinanderwirkung dieser Substanzen, nicht isoliren konnte. Ich erhielt ihn daher nur in Verbindung mit Alkohol, wo er in Geruch und Geschmack jedoch dem *galvanisirten wäſsrigen Alkohol* vollkommen glich. Wir sehen hieraus, daſs dort sowohl wie hier die relativen und disponibeln Mengen Sauerstoff die Eigenthümlichkeit der Gebilde bedingten.

Wiewohl die angeführten Versuche, nur als Vorgänger genauerer Untersuchungen, ihre Resultate nicht isolirt haben, so reichen sie jedoch aus, um zu erkennen, daſs die Bildung ein und derselben Substanz (der galvanische Aether) unter verschiedenen Umständen möglich ist, und daſs verschiedene Säuren ein und dasselbe ätherartige Wesen hervorzubringen vermochten, wohin denn auch die dem Knoblauch gleichriechende Materie gehört, welche mit der Basis des sauren schwefelsauren Kohlen-

wasserstoffs des Hrn. Sérullas und dem Oxaläther der HH. Dumas und Boullay analog zu seyn scheint. Hierher gehören noch die Producte eines Versuchs, welcher analoge Erscheinungen zeigte, wie die Behandlung des Weinöls oder des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs des Hrn. Sérullas unter der Luftpumpe; bringt man nämlich 2 Th. concentrirte Salzsäure, 2 Th. gewöhnliche Schwefelsäure, 3 Th. Alkohol und 1 Th. Manganhyperoxyd in einer Retorte zusammen, so scheidet das durch sich erhitzte Gemisch auf seiner Oberfläche eine schöne, gleich jenem säurehaltigen Weinöl, dunkelgrüne Flüssigkeit aus, welche bei ihrer Verflüchtigung jedoch jene Farbe verliert, sie indefs durch Berührung mit dem Manganoxyd wieder erhält, welches geschah, indem die condensirten Dämpfe der Flüssigkeit beim Herabfliefsen an den Wänden der Retorte auf das Oxyd stiefsen. So wie die Flüssigkeit in's Sieden kam, verwandelte sich ihre Farbe in eine gelbgrüne; es destillirten zwei Flüssigkeiten über, von denen die eine farblos, leicht, die andere aber gelb und relativ schwer war. Beide reagirten sauer. Die farblose war meist unzersetzter Alkohol, die andere dagegen glich ganz dem Chloräther. Sie war schwer von der adhärirenden Säure zu befreien, welches durch Schütteln mit Wasser und schwacher Lauge zwar so weit gelang, dafs sie auf Lackmus nicht mehr geradezu, doch aber nach ihrer Verdampfung reagirte. Von der Säure entbunden wurde sie jedoch durch Auflösen in absolutem Alkohol und durch Versetzen desselben mit, durch Ammoniakgas gesättigten Alkohol bis zur ausbleibenden Trübung, wonach sie durch Wasser abgeschieden wurde. Diese Flüssigkeit erschien nun als ein farbenloses Oel, vom Geruch des Chloräthers; sie verbrannte mit lichtblauer Flamme *ohne* Salzsäure zurückzulassen.

In gleicher Art war der wirkliche Chloräther, wie er durch Zersetzung des Alkohols vermittelst Chlor er-

halten wird, von seiner Säure zu befreien, ohne dafs er irgend eine von denjenigen Eigenschaften verloren hätte, die nicht der ihm sonst adhärirenden Säure angehörte.

Diese Entsäuerung gelingt auch vollkommen, wenn man den Aether in Alkohol auflöst, ihn so lange mit einer schwefelsauren Silbersolution versetzt, bis keine Trübung mehr erfolgt, filtrirt, und ihn nun mit Barytwasser vom Alkohol abscheidet. Chloräther, welche durch die Aufeinanderwirkungen von Chlor und Alkohol, Chlor und Schwefeläther, Chlor und Essigäther, und Euchlor und Alkohol, wobei eine Bildung von Essigäther nicht zu verkennen war, und Euchlor und Salpeteräther erhalten wurden, waren nach der vorbeschriebenen Reinigung identisch. Sie verbrannten mit heller Flamme, *ohne* Salzsäure zurückzulassen, wurden, in Alkohol gelöst, auch die mit Aetzammoniak gereinigten, durch salpetersaures Silber nicht getrübt, schossen, wo sie mit der Luft in Berührung waren, zu spiefsigen Krystallen an, rochen aromatisch bei brennendem *nicht* süfsen Geschmack.

Wird Euchlorgas in Schwefeläther geleitet, so nimmt dieser dasselbe begierig auf, färbt sich, unter schwacher Erwärmung, gelb, und trennt sich dann in zwei Schichten von gleicher Farbe, doch ungleicher Liquidität, bis ein fortgesetztes Einleiten des Gases die Schichten, aus einfachen Gründen, wiederum zu *einer* homogenen, rauchenden Flüssigkeit vereint. Dieselbe riecht stechend aromatisch, schmeckt sauer, wirkt aber erst dann auf blaues Lackmuspapier röthend, wenn diefs bereits wieder trocken geworden ist. Mit Wasser versetzt, scheidet das Fluidum unzersetzten Aether ab, der nach freiwilligem Verdunsten ein farbenloses, wohlriechendes, die Geruchsorgane stark reizendes Oel von *zuckersüfsem* Geschmack zurückläfst. Ist das Oel einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, so verliert sich der stechende Geruch

und es tritt ein Geruch wie der Saame von *Trigonella foenum graec.* an seine Stelle. Das Oel war nicht weiter gereinigt, es war vielleicht Weinöl.

Doppelt-Kohlenwasserstoffgas und Euchlorgas in gleichen Volumen zusammengebracht, coagulirten sich ruhig, ohne dafs durch die nothwendig erfolgende Trennung des Sauerstoffs vom Chlor Explosion entstanden wäre, zu demselben ölartigen aromatischsüfsen Fluidum (Chloräther im Maximum von Chlor), welches aus Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoffgas hervorgeht. Durch Ammoniak gereinigt verbrannte es, ohne Spuren von Salzsäure zu geben.

Die Bildungsanalogien der Producte dieser Versuche mit denjenigen, welche unter elektrischen Gesetzen her vorgegangen waren, deuten unverkennbar darauf hin, dafs unsere jetzige Vorstellung von der Art und Weise der Zusammensetzung, wenigstens derjenigen Aether, zu deren Constituirung Wasserstoffsäuren gehören sollen, unrichtig ist. Die durchaus mangelnde Isolirung dieser Aether von der nicht chemisch gebundenen, sondern nur mechanisch adhärirenden Säure, trägt hier die Schuld. Es ist überhaupt zu bewundern, wie geübte Chemiker, die nur irgend einmal sich mit der Reinigung der Aether beschäftigt haben, zu glauben im Stande gewesen sind, dafs Aether, eine in Wasser und Laugen unauflösliche Materie, sich durch Schütteln mit diesen Medien von eingeschlossenen Säuren, und noch dazu gasförmigen Säuren, trennen lassen, da selbst die potenzirteste mechanische Verkleinerung nicht im Stande ist, eine Substanz so aufzuschliefsen, dafs eine in ihr *gelöste* andere absolut blofsgelegt, und dem neutralisirenden Mittel zur Disposition gestellt werden kann. So verhält sich's mit den Chloräthern, dem Jodäther *). Dort eignet sich das Chlor so viel Was-

*) Zur Zeit, wo jene Versuche angestellt wurden (1822), bereitete ich auch diesen Aether, doch auf anderem als auf dem von Faraday nachher eingeschlagenen Wege. Ich erhitzte nämlich Jod

serstoff an, um Chlorwasserstoffsäure zu bilden; zerstört dadurch den Alkohol, dessen Elemente zu Wasser und jenem ätherischen Wesen zusammentreten, und sich in diesen neuen Verbindungen mit der gebildeten Chlorwasserstoffsäure schwängern. Sie hängt natürlich dem Aether sehr innig an, und wird durch ihn sogar vor der Erkennung durch Lackmus geschützt, weil diefs Pigment im Aether unlöslich, die Säure aber in ihm wasserfrei vorhanden ist — sie kann folglich erst dann sichtbar werden, wenn sich der Aether verflüchtigt, sie selbst aber Wasser angezogen hat — derselbe Hergang findet beim Jod statt. Diefs bildet sich zu Hydriodige oder Hydriodsäure; die aufser Gleichgewicht gebrachten Elemente des Alkohols aber zu Aether, oder eigentlich zu einem ätherischen Oel, welches jene Säuren absorbirt. Ein ganz ähnliches Verhalten ist die Bildung des neutralen und sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoffs des Hrn. Sérullas. Demnach ist die Schwefelweinsäure gewifs nur Unter-Schwefelsäure vom Weinöl gehalten, wie gewisse Harze den Alkohol aufnehmen, mit ihm flüssig werden, ohne nachher in demselben löslich zu seyn.

Was die übrigen Aether, namentlich Essig- und Salpeter-Aether, anbelangt, so will ich ihnen keineswegs ein gleiches Verhalten zuschreiben, ich kann indefs die Ansicht, welche sie, gleich den Chloräthern, in die Reihe

in einem sehr geräumigen Kolben, bis es denselben in Gasgestalt anfüllte, und leitete nun ölbildendes Gas ein. So wie beide Gase in Berührung kamen, verwandelte sich die violette Farbe des Joddampfes in eine aurorarothe, und es legte sich eine krystallinische gleichgefärbte Masse an die Wände des Kolbens an. Aufser diesem bildeten sich Punkte von brauner Farbe, welche zum Theil flüssig wurden und nach dem Boden des Glases abflossen. Durch eingegossenes Wasser, welches sich gelb färbte, wurde die krystallinische Masse herausgeschlämt, auf einem Filter mit frischem Wasser wiederholt, und zuletzt mit Weingeist gewaschen, bis sich dieser nicht mehr färbte. Die Krystalle waren nachdem farbenlos, von brennendsüfsem Geschmack, überhaupt mit Faraday's Jodäther identisch.

der Salze stellt, nicht theilen, und um so weniger, da der chemischen Proportionsreihe von Kohlenstoff und Wasserstoff nichts weniger als enge Gränzen gestellt sind. Ohne diese beiden Stoffe kennen wir, aufser ihren gasförmigen Verbindungen, und ohne die Chloräther und das Weinöl mitzurechnen, wenigstens an fünf, zwar zu einer Gattung gehörigen, doch specifisch verschiedene Gebilde, als ätherische Oele, namentlich, als Steinöl, Citronenöl, Terpenthinöl, Bergamotöl und die Stearopten des Rosenöls — alle diese sind Kohlenwasserstoff in tropfbarflüssigem Zustande. Um wie viel länger mufs nun also die Reihe verwandter Gebilde werden, wenn der Sauerstoff hinzukommt! Die fast unübersehbare Menge der bereits isolirten Vegetationsproducte beweiset diese Mannigfaltigkeit, die indefs nicht so bunt vor uns liegt, dafs eine Gruppirnng der einzelnen Producte unmöglich wäre. Wir können uns vielmehr durch eine wohlzubegründende Eintheilung der Producte in Gattungen und Species, sowohl eine systematische als physiologische Uebersicht verschaffen. So reihen sich unverkennbar die ätherischen Oele, der Alkohol und die Aetherarten in einer natürlichen General-Ordnung einander an, und es erschiene nicht anders als gezwungen, wenn wir einen Theil des letzteren von dieser Ordnung trennen und sie den Salzen zuweisen wollten.

VIII. *Kleiner Beitrag zur Kenntnifs der organischen Substanz der Mineralwässer;*
von Rudolph Brandes.

Bekanntlich findet sich in mehreren Thermen, und besonders in heifsen Schwefelwässern, eine organische Substanz, die auch Stickstoff zu ihren Bestandtheilen zählt; obwohl dieselbe schon 1747 von Lemonnier bei seiner Untersuchung der Mineralwässer zu Barèges aufgefunden wurde, so ist sie doch erst in neuerer Zeit ein vorzüglicherer Gegenstand der Forschung geworden, sowohl in medicinischer als naturhistorischer und chemischer Hinsicht Bayen, Bonvoisin, Vauquelin, Chaptal, Gimbernat, d'Arcet, Henry, Anglada, Longchamp, Kastner, Monheim u. a. haben nicht nur mehrere Eigenschaften dieser Substanz beschrieben, sondern sie auch in verschiedenen Mineralquellen aufgefunden. Diese Substanz, welche bald mehr den Charakter des Eiweifsstoffs, bald mehr den des Leims und des thierischen Mucus besitzt, nimmt vorzüglich unsere Aufmerksamkeit in Anspruch, in medicinischer, chemischer und geognostischer Beziehung.

In medicinischer Hinsicht scheint dieser Substanz ein bedeutender Antheil an den Heilwirkungen mit zuzukommen, welche man von Mineralquellen beobachtet hat, in welchen dieselbe enthalten ist. Auch hat die Erfahrung hinlänglich den Nutzen gezeigt, welchen sogenannte mineralische Bäder in scrofulösen, cachektischen, rhachitischen und ähnlichen Krankheiten gehabt haben, und in diesen Fällen sind insbesondere auch jene Wässer geeignet, welche die azotisirte Substanz zu ihren Bestandtheilen zählen.

In chemischer Rücksicht nimmt diese Materie, wie

eine jede andere, die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch, und um so mehr, wenn sie, wie diese, in einer ausgezeichneten Beziehung zu der menschlichen Gesellschaft steht.

In geognostischer Beziehung aber knüpft sich daran das besondere Interesse über ihren Ursprung, die Art des Vorhandenseyns derselben in den Gebirgen, aus welchen die sie führenden Mineralquellen hervortreten, und über die Verhältnisse, in welchen sie zu diesen Gebirgen steht.

Ungeachtet diese Substanz, wie bereits bemerkt, von vielen Chemikern in Mineralwässern aufgefunden worden ist, so haben wir über die chemischen Eigenschaften derselben im Allgemeinen nur in einzelnen Verhältnissen eine einigermafsen genügende Vorstellung, in den meisten Verhältnissen aber ist dieselbe uns sehr unbekannt, wozu insbesondere der Umstand mit beitragen mag, dafs diejenigen Mineralwässer, in welchen sie vorkömmt, dieselbe nur in sehr geringer Menge enthalten. Ich habe daher geglaubt, dafs ich keine ganz uninteressante Arbeit vornehmen würde, wenn ich durch eine kleine Reihe von Versuchen mit dazu beitragen würde, einiges Licht über diese merkwürdige Substanz zu verbreiten, als ich Gelegenheit fand, dieselbe in einem Mineralwasser an der Gebirgskette des Teutoburger Waldes anzutreffen, und zu studiren.

Auf dem Gute Tatenhausen, an der Nordwestseite des Teutoburger Waldes, nahe bei dem Städtchen Halle in der Grafschaft Ravensberg im Regierungsbezirk Minden, befinden sich einige Mineralquellen, die, seit einigen Jahren zum Trinken und Baden benutzt, sehr wohlthätige, in manchen Fällen glänzende Wirkungen hervorgebracht haben. Der Besitzer dieses Gutes, der Hr. Graf von Schmising, der, in der menschenfreundlichsten Absicht, hier eine sehr ausgezeichnete Badeanstalt angelegt hat, und durch dessen Fürsorge die ganze Umgebung zu

einem höchst freundlichen Aufenthalt umgeschaffen worden ist, bat mich, schon vor einigen Jahren, eine chemische Analyse der dortigen Heilquellen und auch des daselbst vorkommenden Mineralschlammes vorzunehmen, um dadurch über die Beschaffenheit dieses Heilschatzes eine richtige Kenntnifs zu erhalten. Ich entsprach gern dieser Bitte, konnte aber, überhäufter Geschäfte wegen, erst jetzt diese Arbeit beenden, die in einem Werke beschrieben ist, welches in einigen Wochen die Presse verlassen wird: »Die Mineralquellen und das Mineralschlammbad zu Tatenhausen in der Grafschaft Ravensberg; von Dr. Rudolph Brandes und Dr. Karl Tegeler. Lemgo, in der Meyer'schen Hofbuchhandlung, 1830.«

Zu Tatenhausen finden sich zwei Mineralquellen, wovon die eine den Namen der *Trinkquelle*, die andere den Namen der *Badequelle* erhalten hat. Aufserdem bemerkt man an mehreren Stellen in der Umgegend der Quellen eine aufgequollene, gelatinöse, Masse, aus der Erde quellen, die eine röthlichgelbe Farbe besitzt, und in solcher Menge zu Tage kömmt, dafs an einzelnen Stellen an jedem Tage mehrere grofse Eimer voll weggenommen werden können. Die beiden Mineralquellen geben in ihrem Abflufs einen Absatz, der fast in allen Stücken der eben beschriebenen Masse ähnlich ist. Diese Masse wird zu Schlammbädern benutzt. Sie wird als ein Product wahrer *Schlammquellen* betrachtet werden können. Der Heilschatz zu Tatenhausen besteht also in den *Mineralwasserquellen* und in den *Mineralschlammquellen*. Ueber die geognostischen Verhältnisse der Gegend, wo diese Quellen vorkommen, brauche ich hier nicht zu reden, da dieselben durch die ausgezeichneten Arbeiten meines Freundes, des Hrn. Professors Hoffmann, sowohl in diesen Annalen (Bd. 3. S. 1—42.), als auch in Kastner's Archiv für Bergbau und Hüttenkunde (Bd. 12. S. 246. und Bd. 13.

S. 3.), so ausführlich geschildert sind. Da aber die Kenntniſs der Mineralquellen nicht nur für die Medicin und Chemie, sondern auch für die Geognosie von so bedeutender Wichtigkeit ist, so glaubte ich um so mehr die nachfolgenden Bemerkungen hier niederlegen zu müssen, als sie ein geringer Beitrag sind zu Hoffmann's, so wie nicht minder zu Hausmann's Arbeiten über das Teutoburger Waldgebirge, und auch an die Abhandlung des erstgenannten dieser beiden Gebirgsforscher sich anschlieſsen, die kürzlich in diesen Annalen (Bd. 17. S. 151.) mitgetheilt wurde.

Die Mineralquellen zu Tatenhausen enthalten eine sehr geringe Menge Kohlensäure, mitunter Schwefelwasserstoffgas, und eine geringe Menge fixer Bestandtheile, die in einem Pfunde des Wassers keine 2 Gran betragen, und aus Kalisalzen mit Säuren von Chlornatrium, Jodnatrium, phosphorsaurem Kalk, Kalksilicat, Alaunerde u. s. w. bestehen. Dabei enthalten sie die organische aoztisirte Materie. Diese Quellen sind ungemein ergiebig, und deshalb führen sie, ungeachtet ihres geringen quantitativen Gehalts, doch eine nicht unbedeutende Menge fester Bestandtheile aus der Erdrinde, welche sie durchströmen, mit fort. Die azotisirte Substanz scheint in verschiedenen Zuständen der Verbindung darin enthalten zu seyn; denn wenn das Wasser erhitzt wird, so findet man in den durch etwas Eisen- und Manganoxyd gefärbten Stoffen Kieselerde, kohlensauren Kalk u. s. w., einen Theil der organischen Materie, gleicherweise bei dem, beim ferneren Abrauchen sich niederschlagenden Gypse; endlich auch bleibt ein Theil bei den im Wasser leichtlöslichen Salzen zurück. Die groſse Anziehung der organischen Substanz zum Eisenoxyde, wie zu den Erden, die geringe Menge der Kohlensäure des Mineralwassers und die Ergiebigkeit der Quellen sind die Ursachen, welche vorzüglich die auſserordentlich groſse Menge des Absatzes bedingen, welchen diese Quellen unmittelbar an ihrem

ihrem Abfluſskanale produciren. Diese merkwürdigen Verhältnisse treffen wir nun in noch ausgezeichneterem Grade an den verschiedenen Schlammquellen, wo unmittelbar die gallertartige Masse aus der Erde dringt, die, wie bereits bemerkt, dem Absatz der Quellen ganz gleich ist, und aus der organischen Substanz, Eisenoxyde und Eisenoxydul, phosphorsauren, schwefelsauren, kohlensauren Kalk, Kieselsäure mit Kalk und Alaunerde u. s. w. besteht, und in geringen Mengen auch aus allen den auflöslichen Salzen, welche die Mineralquellen enthalten, wie dieses in der oben angeführten Schrift über Tatenhausen näher entwickelt ist. Die gleiche Beschaffenheit des Absatzes der Quellen mit dem Producte der Schlammquellen, erlaubt den Schluſs, daſs beide einen gleichen Ursprung haben. Dieser Absatz, welcher so weit vom Wasser befreit, daſs er nicht mehr näſst, gegen 300 Gran der azotisirten organischen Substanz enthält, wird zu Schlammbädern benutzt. Diese Schlammbäder sind also ohne Zweifel sehr eigenthümlicher Art, und ihre Wirksamkeit ist durch die Erfahrung in sehr vielen Fällen auf eine überraschende und glänzende Weise bestätigt worden, wie dieses ebenfalls in der Schrift über Tatenhausen weiter ausgeführt worden ist.

Ich habe die Vorausschickung dieser Bemerkungen über die organische Substanz rücksichtlich ihres Vorkommens und der damit verbundenen Verhältnisse für nöthig erachtet, ehe ich zu der Beschreibung der damit angestellten chemischen Versuche übergehe, die ich in der Schrift über Tatenhausen nicht in dem Umfange, sondern nur summarisch anführen konnte.

Darstellung der organischen azotisirten Materie.

Aus dem Wasser der Mineralquelleu erhält man von dieser organischen Matcrie nur eine geringe Menge, da, wie schon angeführt, dieses arm an festen Bestandtheilen ist. Aus dem Absatze aber, so wie aus dem Producte

der Schlammquellen kann man sie in gröfserer Menge darstellen.

Wird der tremellenartige Schlamm, der eine röthlichgelbe Farbe besitzt, in Massen auf einander gehäuft, wie dieses z. B. in dem Aufbewahrungsreservoir der Fall ist, so nimmt er nach und nach eine dunkle grünlichschwarze Farbe an, indem der bedeutende Gehalt an Eisenoxyd, welchen der Mineralschlamm enthält, zu schwarzem Oxydul-Oxyde reducirt wird. Setzt man den Schlamm darnach der Einwirkung der Luft wieder aus, so nimmt er nach und nach die röthlich- und gelblichbraune Farbe wieder an. Wird der Schlamm in Flaschen aufbewahrt, so theilt er sich nach und nach in zwei Schichten; die obere, fast ¾ des Volumens des Ganzen betragend, ist Wasser; die untere der Schlamm, oder das Schlammhydrat. Wird diese Masse auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, und in einer Flasche mit verdünnter kaustischer Kali- oder Ammoniakauflösung übergossen, so entsteht eine sehr aufgequollene Substanz, unter welcher sich ein körniger Bodensatz von Sand u. s. w. ablagert.

Zur Darstellung der organischen Materie nimmt man die gallertartige Masse von dem gröberen sandigen Bodensatze ab, und digerirt solche mit ätzender Kali- oder Ammoniakflüssigkeit und Wasser. Die Flüssigkeit nimmt eine gesättigte dunkelbraune Farbe an, und wenn sie sich völlig durch ruhiges Abklären aufgehellt hat, kann man sie abgiefsen, oder mit dem Wurzer'schen Apparate abziehen. Diese Flüssigkeit wird nun mit Essigsäure gesättigt, wodurch ein mehr oder weniger bedeutender Niederschlag sich bildet, der zum gröfsten Theil aus Humussäure mit einer geringen Menge der organischen Substanz besteht.

Die von dem Humussäure-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne abgeraucht und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen, wodurch die azotisirte Materie ungelöst zurückbleibt und nun im Wasserbade zur Trockne gebracht wird.

Die organische Substanz findet sich in dem Schlamm und in dem Absatz der Quellen zum gröfsten Theile in einem unauflöslichen Zustande mit den Erden und dem Eisenoxyde verbunden. Durch Alkalien werden diese Verbindungen zersetzt, und die dadurch auflöslich gewordene mit dem Alkali vereinigte Materie geht in die Flüssigkeit über. Wird die Flüssigkeit abgeraucht und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so werden die essigsauren Salze entfernt und die azotisirte Materie bleibt zurück.

Eigenschaften der azotisirten organischen Substanz.

I. Diese Substanz besitzt eine dunkel schwarzbraune Farbe; im nicht ganz trocknen Zustande ein pechartiges Ansehen; trocken ist sie löslich, auf dem Bruch glänzend.

Sie hat zwar keinen ausgezeichneten Geschmack; nach einiger Zeit, nachdem man sie in den Mund genommen hat, bemerkt man aber eine etwas pikante adstringirende Empfindung, sie nimmt eine schleimige Beschaffenheit an, reizt nun die Speicheldrüsen sehr bedeutend, und ertheilt dem austretenden Speichel eine sehr schleimigen Beschaffenheit. Diese Einwirkung dürfte in medicinischer Hinsicht Aufmerksamkeit verdienen. Die Empfindung, welche diese Substanz auf diese Weise im Munde hervorbringt, hält sehr lange an.

Durch Erhitzen in einem Glaskolben wird sie weich, stöfst viele brenzlich stinkende Dämpfe aus, und giebt viel kohlensaures Ammoniak und brenzliches Oel (Schwefel habe ich dabei nicht bemerkt, welchen, nach Monheim, die azotisirte Substanz in den Thermen zu Aachen unter diesen Verhältnissen ausgiebt); endlich hinterbleibt eine schwarze glänzende Kohle, die, an der Luft erhitzt, sich sehr schwer verflüchtigt. Die Niederschläge, welche man durch Abdampfen aus dem Mineralwasser erhält, geben eben diesen brenzlichen Geruch aus, wenn sie geglüht werden.

II. *Wasser* löst die auf bemerkte Weise dargestellte Substanz leicht auf, und wird dunkelbraun dadurch gefärbt. Wird die Auflösung auch anhaltend gekocht, so entsteht keine Spur von Trübung.

Aether, absoluter und *gewöhnlicher*, haben keine Wirkung auf diese Substanz.

Alkohol. Absoluter Alkohol zeigte keine lösende Wirkung auf die azotisirte Materie, auch nicht wenn er längere Zeit damit gekocht wird; wenn er aber mit seinem gleichen Volum Wasser vermischt wird, so färbt er sich schwach gelblich, und diese Färbung wird intensiv und geht in's Bräunliche über, je nachdem mehr Wasser zugesetzt wird. Wenn man den bei der Darstellung der organischen Materie bemerkten essigsauren Satzrückstand mit Alkohol auszieht, so ist die Auflösung sehr braun gefärbt; wird der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand auf's Neue mit Alkohol behandelt, und diese Flüssigkeit zu der ersten hinzufiltrirt, so schlagen sich darin bräunlichweiſse Flocken nieder, die dieselbe Materie sind; welches also ebenfalls beweist, daſs ein wäſsriger Alkohol dieselbe auflöst. Werden diese ausgeschiedenen Flokken unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, so behalten sie eine viel hellere Farbe, als wenn die Auflösung der Materie in der Luft verdampft wird.

III. Die Auflösung der azotisirten Materie in Wasser wird durch Galläpfelauszug reichlich niedergeschlagen. Der Niederschlag ist flockig, graulichweiſs, und nimmt beim Trocknen eine etwas zähe Beschaffenheit an.

IV. *Concentrirte Essigsäure* zeigte in der Kälte nur wenig Wirkung auf die azotisirte Substanz; erst nach einiger Zeit färbte sie sich damit gelblich. Wurde sie aber damit erhitzt, so zeigte sie sich nach und nach dunkelbraun gefärbt; aber es wurde im Ganzen nur ein geringer Theil aufgelöst. Wurde die essigsaure Auflösung

mit absolutem Alkohol vermischt, so entstand sogleich ein flockiger graugelber Niederschlag.

Concentrirte Salzsäure zeigte anfangs zwar auch nur wenig Wirkung, aber schon in der Kälte färbte sie sich nach einigen Tagen dunkelbraun damit, ein merklicher Rückstand blieb aber noch unaufgelöst. In der salzsauren Auflösung brachte Alkohol eine Trübung hervor, eben so Ammoniak; wurde letzteres aber im Ueberschufs zugesetzt, so löste sich der Niederschlag wieder auf. Wenn die wäfsrige Auflösung der azotisirten Masse mit einigen Tropfen Salzsäure vermischt wird, so bildet sich darin auch ein geringer Niederschlag, der in Ammoniak sich völlig wieder auflöst.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit diesem Stoff eine zähe dunkelrothbraune Flüssigkeit, die nach mehreren Tagen sehr gesättigt roth erscheint; im Ganzen hat sich aber ein nur geringer Theil in der Säure aufgelöst. Wird die saure Masse mit Wasser vermischt, so entsteht eine sehr trübe gelblichgraue Flüssigkeit, in welcher nach und nach ein bedeutender Bodensatz sich ablagert. Wird die trübe Flüssigkeit mit vielem Wasser vermischt, so entsteht eine völlige Auflösung des ausgeschiedenen darin befindlichen Stoffs. Durch Zusatz von Salzsäure wurde diese Auflösung wieder schwach getrübt; diese Trübung, so wie der ganze ausgeschiedene Bodensatz lösten sich in Ammoniakwasser völlig auf. Wurden der wäfsrigen Auflösung der azotisirten Substanz einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, so entstanden zwar einige bräunliche Flocken, die sich aber allmälig wieder auflösten, bis auf eine unmerkliche Trübung.

Phosphorsäure verhielt sich wesentlich wie Salzsäure, und brachte in der verdünnten wäfsrigen Auflösung ebenfalls eine weifsliche Trübung hervor, die sich durch vieles Wasser, wie durch Ammoniak wieder auflöste.

Salpetersäure wirkte schon in der Kälte sehr rasch

auf diese Substanz, und gab damit, unter lebhafter Gasentwicklung, eine röthlichgelbe Auflösung und eine geringe Menge einer gelben bittern Materie.

V. Kali-, Natron- und Ammoniakflüssigkeiten lösen die organische Substanz in grofser Menge und mit dunkelbrauner Farbe auf.

VI. *Chlorbaryum* gab mit der wäfsrigen Auflösung dieser Substanz einen starken bräunlichen Niederschlag, auf welchem Wasser in der Siedhitze nicht merklich wirkte, der aber in Salpetersäure völlig sich auflöste.

Chlorstrontium verhielt sich eben so wie das Baryumhaloïdsalz.

Chlorcalcium erzeugte in der wäfsrigen Auflösung der azotisirten Substanz einen reichlichen Niederschlag. Dieser besafs feucht eine braune Farbe, getrocknet wurde er mehr graulich. In wenigem Wasser verbreitete er sich zu einem feinen Pulver, in vielem kalten Wasser war er in geringer Menge auflöslich, mehr noch war die Kalkverbindung in kochendem Wasser auflöslich, beim Erkalten schied sich der aufgelöste Theil in feinen braunen Flocken als Hydrat wieder ab.

Alaunauflösung wurde durch die organische Materie sehr reichlich gefällt, auch bei einer sehr bedeutenden Verdünnung der erstern. Es enstand erst eine bräunlichgelbe Trübung, die sich nach und nach in dunklern bräunlichgelben Flocken, selbst im kochenden Zustande, auf die Alaunerde ablagerte. Wasser wirkte nur unmerklich; sie bildete sich nur nach und nach zu gröfseren leichten Flokken um. Salzsäure löste diese Verbindung leicht auf. Aetzkalilauge schied erst die Thonerde daraus ab, dann aber entstand eine völlige Auflösung, indem die Thonerde von der überschüssigen Lauge wieder aufgelöst wurde.

VII. *Chlorgoldauflösung* wird durch die azotisirte Substanz anfangs getrübt, nach und nach sondert sich aber ein violetter Niederschlag ab.

Chlorplatinauflösung bildet mit der azotisirten Sub-

stanz einen starken röthlichgelben Niederschlag. Diese Kaliverbindung ist in Wasser unauflöslich, von Salzsäure wird sie aber leicht aufgelöst.

Salpetersaures Silber giebt einen reichlichen graulich- und bräunlichweifsen Niederschlag.

Chlormangan bildet mit der azotisirten Substanz einen braunen Niederschlag. Im Wasser ist die Manganverbindung unauflöslich; in Salzsäure löst sie sich leicht auf.

Quecksilberchlorid wird nicht dadurch gefällt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul aber reichlich niedergeschlagen als ein dunkelgrauer Niederschlag.

Bleizucker und

Bleiessig gaben reichliche weifse Niederschläge.

Schwefelsaures Kupfer wird durch die azotisirte Materie als ein blauer Niederschlag gefällt. Der Niederschlag löst sich in Ammoniak völlig auf.

Salpetersaures Uran giebt damit einen bräunlichgelben Niederschlag; diese Uranverbindung ist in Wasser nur sehr wenig auflöslich.

Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali wird durch die organische Substanz nicht gefällt.

Zinnchlorür,

schwefelsaures Kadmium,

schwefelsaures Zink bilden damit in Wasser unlösliche Niederschläge, die in Salzsäure aber auflöslich sind.

Schwefelsaures Nickeloxyd giebt mit der azotisirten Substanz einen hellgräulichen Niederschlag, der sich in vielem kalten Wasser etwas auflöst, und zum Theil sehr fein zertheilt; durch Aufkochen löst sich etwas mehr auf und der Niederschlag setzt sich zu grofsen hellbräunlichen Flocken zusammen.

Eisensalze werden durch die azotisirte Substanz zu starken flockigen Niederschlägen von brauner Farbe gefällt. Die Eisenverbindung ist in Wasser unauflöslich, wird durch Galläpfeltinktur schön blauschwarz, nach vielem Verdünnen schön blau. Salzsäure löst die Eisenverbindung auf.

Nach den vorstehenden Eigenschaften kann diese Substanz kein wahrer Eiweifsstoff seyn. Dieser fault bald, welche Erscheinung bei der azotisirten Materie der Mineralwässer zu Tatenhausen nicht eintritt. Jahrelang aufbewahrt in den dortigen Reservoirs findet man kein Zeichen von Fäulnifs an dem Badeschlamm, vielmehr scheint diese Materie der Fäulnifs zu widerstehen. Essigsäure, die das geronnene Eiweifs nach und nach auflöst, wirkt auf die azotisirte Materie sehr wenig. Mit Salzsäure und Phosphorsäure, selbst mit Schwefelsäure, scheint sie Verbindungen einzugehen, wie dieses beim Eiweifs unter analogen Umständen der Fall ist. Durch anhaltendes Kochen wird die wäfsrige Auflösung der organischen Substanz nicht im Mindesten zum Gerinnen gebracht. Vom Mucus unterscheidet sich diese Materie durch ihre Auflöslichkeit in kaltem Wasser; verhält sich diesem aber ähnlich gegen Säuren. Der Mucus löst sich in Alkalien zwar auf, aber wird aus dieser Auflösung durch Säuren gefällt, was bei der azotisirten Materie nur in geringem Grade der Fall ist, besonders wenn die Auflösung sehr verdünnt war. Mehr noch kömmt diese Materie mit dem thierischen Leim überein, besonders wie er in den Häuten junger Thiere sich findet, wo er in einem mehr auflöslichen Zustande enthalten ist, und auch in Säuren sich auflöslich zeigt; auch ist das Verhalten beider Körper gegen Metallsalze und Erdsalze in Vergleich der Versuche von Bostock, John, Pfaff und Hatchett am meisten übereinstimmend. Ich glaubte daher schliefsen zu können, dafs diese Substanz am meisten dem thierischen Leim sich annähere, und eine zwischen diesem und dem Mucus stehende Beschaffenheit zeige. Damit will ich aber nicht sagen, dafs die organische azotisirte Substanz in allen Mineralwässern diese Beschaffenheit habe, denn in einigen nähert sie sich offenbar mehr dem Eiweifs, wie besonders Vauquelin's Versuche ergeben, sondern dafs dieses bei der Quelle zu Tatenhausen der Fall ist.

Welches ist aber der Ursprung dieser Substanz? Zur Untersuchung dieser Frage dürften sich drei Hauptpunkte darbieten. 1) Ist sie eine ursprüngliche Bildung, und gleichzeitig mit der Gebirgsbildung entstanden, das Gestein desselben imprägnirend? Eine solche Entstehungsart dürfte aber an sich schon nicht annehmbar gefunden werden, da eine solche Entstehung organischer Materien dieser Art aus ihren Elementen in der Natur keine Analogie findet; auch würde in einem solchen Falle diese Materie ohne Zweifel eine allgemeinere Verbindung haben, und fast in jedem Quellwasser sich finden müssen.

2) Rührt sie von lebenden Wesen her, die vielleicht zu den Anhängen der organischen Schöpfung gehören, den Oscillatorien, Conferven u. s. w., und die noch die geheimen Tiefen der Erde beleben? Nach Bory St. Vincent soll die organische Materie der Thermalwässer allerdings eine organische Materie seyn, und zum Geschlechte der Anabäinen gehören. Auch Monheim hält diesen Ursprung für die organische Substanz in den heifsen Schwefelwässern zu Aachen für wahrscheinlich. — Obwohl eine solche Entstehungart für die organische Substanz der Mineralquellen zu Tatenhausen als möglich angenommen werden könnte, so scheint dieselbe mir doch nicht sehr wahrscheinlich, insbesondere wegen der Art des Vorkommens dieser Materie in den Schlammquellen.

3) Ist diese Substanz von organisirten Wesen abzuleiten, welche früher die Oberfläche der Erde bedeckten und bei den Revolutionen derselben mit begraben wurden? Diese Annahme scheint mir für die organische Substanz in den Mineralquellen zu Tatenhausen die wahrscheinlichste. In den Gebirgen um Tatenhausen finden sich nicht nur viele Conchylien-Versteinerungen, sondern auch Ueberreste von Fischen. Vielleicht steht der Gehalt an phosphorsaurem Kalk, welchen diese Mineralwässer führen, mit der organischen Substanz in Verbindung. Auch Fabroni ist geneigt, diese Materie in vielen Quel-

len von Lagern fossiler Knochen abzuleiten, durch welche die Mineralquellen ihren Lauf nehmen (*Giornale di Fisica, Chimica, Storia naturale etc. Dec. II., T. X. p.* 213.). Welche von diesen drei Ansichten nun als die wahre mit Ueberzeugung angenommen werden könne, das mufs der Entscheidung künftiger Nachforschungen überlassen werden, wenn es überhaupt möglich ist, über diesen Gegenstand völlig in's Klare zu kommen. Immerhin aber wird es mir ein interessanter Gegenstand bleiben, dafs eine Quelle unseres Teutoburger Waldgebirges in dieser Beziehung Analogien darbietet, mit den Thermen und heifsen Schwefelwässern, die aus anerkannt vulcanischen Gebirgen kommen. Ich beschäftige mich jetzt mit der Analyse der Mineralquellen zu Meinberg, und bin begierig, ob darin diese Substanz oder eine analoge sich auch finden wird. Ein geringer Gehalt scheint nach vorläufigen Versuchen darin enthalten zu seyn. In Pyrmont, wie in Driburg ist solche aber nicht aufgefunden worden. Die Quellen von Meinberg gehören der Keuperformation an, die zu Pyrmont und Driburg kommen aber aus dem bunten Sandstein, also einer an Versteinerungen und organischen Resten armen Formation. Eine Soolquelle, nahe bei der Hauptsoolquelle hier zu Salzufeln, enthält nach Beobachtungen meines Bruders, Wilhelm Brandes, ebenfalls organische Substanz, die sich mitunter in Flocken auf dem daraus geschöpften Wasser absetzt. Diese Quelle führt auch zugleich etwas Schwefelwasserstoffgas. Es wird mir angenehm seyn, wenn diese Notizen dem Gebirgsforscher, der für unsere Waldgebirge sich interessirt, in etwas nützlich seyn werden.

IX. *Ueber die Volumensveränderungen starrer Körper bei ihren chemischen Verbindungen; von Hrn. P. Boullay.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIII. p.* 266., welche diese als Dissertation für sich erschienene Arbeit im Auszuge mittheilen.)

Hr. Boullay hat in dieser Abhandlung zu bestimmen gesucht, welches Volumen eine Verbindung im Vergleich zu den Voluminibus ihrer Bestandtheile einnehme. Zu dem Ende hat er die bis jetzt bekannten specifischen Gewichte gesammelt und discutirt, die nicht ganz zuverlässigen Angaben wiederholt, und die vielen Lücken in unseren Tafeln durch neue Wägungen ausgefüllt. Wir führen in der folgenden Tafel nur die von ihm selbst bestimmten specifischen Gewichte auf.

Namen der Substanzen.	Formel.	Dichtigkeit. — Mittel der Wägungen.	Bemerkungen.
Antimonoxyd	$\dddot{Sb}$	5,778	In langen Nadeln.
Antimonige Säure	$\ddddot{Sb}$	6,525	
Silberoxyd	$\dot{Ag}$	7,250	Aus salpetersaurem,
Chlorsilber	$Ag\,\overline{Cl}$	5,548	durch überschüssi-
Jodsilber	$Ag\,J^2$	5,614	ges Kali.
Quecksilberoxyd	$\dot{Hg}$	11,000	Durch Glühen des sal-
Quecksilberchlorid	$Hg\,\overline{Cl}$	5,420	petersauren.
Quecksilberchlorür	$Hg\,Cl$	7,140	
Quecksilberjodid	$Hg\,J^2$	6,320	
Quecksilberjodür	$Hg\,J$	7,750	
Schwefelquecksilber	$Hg\,S$	8,124	
Kupferoxydul	$\dot{\overline{Cu}}$	5,300	Natürl. Krystalle.
Kupferoxyd	$\dot{Cu}$	6,130	Glühen d. salpetersaur.

Namen der Substanzen.	Formel.	Dichtigkeit. — Mittel der Wägungen.	Bemerkungen.
Wismuthoxyd	$\dddot{\text{Ƀ}}$	8,968	Glühen des salpeter-
Zinnoxyd	$\ddot{\text{Sn}}$	6,900	sauren.
Einfach-Schwefelzinn	SnS	5,267	
Doppelt-Schwefelzinn	SnS^2	4,415	
Bleioxyd	$\dot{\text{Pb}}$	9,500	Geschmolzen.
Bleisuperoxyd	$\dddot{\text{Ᵽb}}$	9,190	
Bleijodid	PbJ^2	6,110	
Zinkoxyd	$\dot{\text{Zn}}$	5,600	
Eisenoxyd	$\dddot{\text{Fe}}$	5,225	
Eisenoxydul-Oxyd	$\dot{\text{Fe}} + 2\dddot{\text{F}}$	5,400	Durch Wasserdampf.
Eisenoxydul-Oxyd	$2\dot{\text{Fe}} + \dddot{\text{Fe}}$	5,480	Hammerschlag.
Kalk	$\dot{\text{Ca}}$	3,179	
Chlorcalcium	$CaCl^2$	2,269 2,214	
Chlorkalium	$BaCl^2$	3,860 4,156	
Jodkalium	KaJ^2	3,078 3,104	

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts gepülverter Körper bediente sich Hr. Boullay kleiner Flaschen, die durch eine eingeriebene Glasröhre verstöpselt waren. Die den Pulvern anhaftende Luft wurde durch einen mehr oder weniger langen Aufenthalt im Vacuo entfernt. Jeder Versuch wurde mehrmals wiederholt, sowohl bei krystallisirten, als gepülverten oder geschmolzenen Körpern. Da die Flaschen wenigstens zwölf Stunden im Vacuo bleiben mufsten, so würde diese Arbeit sehr langweilig geworden seyn, wenn nicht Hr. Boullay die Wirkung der Luftpumpe mittelst beweglicher Teller, Glokken mit Hähnen und einer Verbindungsröhre vervielfäl-

tigt hätte. Diese Röhre kann aus zwei Stücken zusammengesetzt werden, von denen das eine bestimmt ist, Kalk oder Chlorcalcium aufzunehmen. Diese Anordnung macht den Teller der Luftpumpe ganz überflüssig; sie gewährt auch den Vortheil, dafs die ledernen Stempel vor aller Feuchtigkeit geschützt werden, welche ohne diese Vorsicht so aufquellen, dafs man, wegen der starken Reibung, die Luftpumpe kaum in Thätigkeit setzen kann. Diefs Verfahren erlaubt auch, die vielen Austrocknungen und Verdampfungen, welche man für gewöhnlich im Vacuo vornimmt, in's Unbestimmte zu vervielfältigen. Eben so braucht man dann auch die Schwefelsäure nicht mehr in die Nähe der Pumpen zu setzen, die nur zu oft in die Luftröhre spritzt, und von da unter die Stempel gelangt, zum grofsen Nachtheil derselben.

Hr. Boullay geht hierauf zur Discussion seiner Resultate über. Bei allen chemischen Verbindungen können zwei Fälle eintreten:

1) Entweder ist das specifische Gewicht einer Verbindung der Summe der specifischen Gewichten ihrer Bestandtheile gleich.

2) Oder von ihr verschieden, d. h. es findet eine Zusammenziehung oder Ausdehnung statt.

Aus folgender Tafel kann man sich überzeugen, dafs bei den meisten binären Verbindungen das specifische Gewicht derselben nicht gleich ist der Summe der specifischen Gewichte ihrer Bestandtheile.

Schwefelmetall.	Formel.	Specifisches Gewicht		Unterschied.		Condensat. in	Dilatation in
		gefunden.	berechnet.	Condénsation.	Dilatation.	Theilen.	der Einheit.
Schwefelquecksilber	HgS	8,124	7,737	—0,387		0,952	
Schwefelblei	PbS	7,580	7,107	—0,473		0,937	
Schwefelarsenik	AsS^3	3,650	3,377	—0,273		0,928	
Schwefelantimon	SbS^3	4,334	3,978	—0,356		0,918	
Schwefelzinn	SnS	5.267	4,750	—0,517		0,902	
Schwefelzinn	SnS^2	4,425	3,875	—0,540		0,877	
Schwefeleisen	FeS^2	4,803	3,090	—1,713		0,643	
Jodmetalle.							
Jodsilber	AgJ^2	5,614	6,555		+0,941		1,167
Jodquecksilber	HgJ^2	6,320	6,912		+0,592		1,093
Jodblei	PbJ^2	6,110	6,634		+0,524		1,085
Jodquecksilber	HgJ	7,750	8,149		+0,399		1,051
Jodkalium	KaJ^2	3,104	2,333	—0,771		0,752	

»Die Tafel, welche ich hier vorlege, sagt der Verfasser, ist nur klein. Es war mein Wunsch, ihr eine gröſsere Ausdehnung zu geben, nicht bloſs eine gröſsere Zahl von Klassen, sondern auch von den beiden Klassen, die in ihr aufgeführt sind, eine gröſsere Zahl von Arten in sie aufzunehmen; allein man sieht, durch welche Schwierigkeit ich davon abgehalten bin. Es durften nur solche starre Körper genommen werden, deren Bestandtheile im starren Zustande bekannt waren, und man sieht hieraus, auf welch engen Kreis ich beschränkt wurde.«

»Wie dem auch sey, sind doch die Angaben, welche ich sammeln konnte, nicht ohne Interesse; untersuchen wir sie ein wenig näher.«

»Zunächst sieht man, daſs die Schwefelmetalle mir immer eine Contraction, die Jodmetalle im Allgemeinen eine Dilatation gezeigt haben.«

»Als ich darauf untersuchte, ob die Contraction gleich sey bei Körpern, deren atomistische Zusammensetzung eine gleiche Formel darbietet, fand ich keine Analogie. Man kann demnach aus den obigen Angaben keinen Schluſs ziehen in Bezug auf die Schwefel- oder Jodmetalle, welche nicht untersucht wurden. Die geringe Zahl von Thatsachen, welche ich habe discutiren können, hat mir nicht erlaubt zu ermitteln, ob die bei den Schwefelmetallen beobachtete Contraction diesen Verbindungen eigenthümlich sey, was auch um so unwahrscheinlicher ist, als die beobachteten Jodmetalle zweierlei Resultate darbieten.«

»Daſs die Schwefel- und Jodmetalle eine Contraction oder Dilatation zeigen *), schien mir auszumachen wich-

*) Die Resultate, zu welchen ich gelangt bin, werden übrigens durch die sonderbaren Resultate bestätigt, welche Hr. Kupffer über das specifische Gewicht der Legirungen erhalten hat (*Ann. de chim. et de phys. T. XL. p.* 285.). Es geht aus seinen Versuchen hervor, daſs im Allgemeinen zwei Metalle sich nicht ohne Verringerung oder Vergröſserung ihres Volumens verbinden können.

tig, sowohl weil diese Thatsache unsere bisherigen Kenntnisse vermehrt, als auch weil sie einen Fehler nachweist und

---

[Die Resultate der Versuche des Hrn. Prof. Kupffer sind kürzlich folgende:

Legirungen aus Zinn und Blei.

	Specifisches Gewicht		Unterschied.		Specif. Gewicht		Unterschied.
	beobachtet.	berechnet.			beobachtet.	berechnet.	
Blei	11,3303			Sn^2Pb	8,7454	8,7518	0,0064
$SnPb^4$	10,5551	10,6002	0,0431	Sn^3Pb	8,3914	8,3983	0,0069
$SnPb^3$	10,3868	10,4122	0,0254	Sn^4Pb	8,1730	8,1826	0,0096
$SnPb^2$	10,0782	10,0936	0,0154	Sn^5Pb	8,0279	8,0372	0,0093
SnPb	9,4263	9,4366	0,0103	Sn^6Pb	7,9210	7,9326	0,0116
				Zinn	7,2911		

Zwischen Sn^2Pb und Sn^3Pb scheint eine Legirung zu liegen, für welche die Zusammenziehung Null ist, und wirklich fand sich, daſs ein Gemisch aus einem Volume Blei und zwei Volumen Zinn, welches nahe in die Mitte zwischen Sn^2Pb und Sn^3Pb fällt, der Beobachtung nach ein specifisches Gewicht =8,6371 besitzt, welches mit dem berechneten =8,6375 so gut wie identisch ist.

(Bemerkenswerth ist es, daſs diese Legirung beinahe zusammenfällt mit der, welche Hr. Prof. Rudberg in seinem Aufsatze, S. 245. des vorigen Bandes dies. Annalen, *chemische Legirung* nennt, weil sie, ohne daſs sich etwas von einem ihrer Bestandtheile abscheidet, aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, und deshalb bei ihrem Erkalten nur eine *einmalige* Verzögerung des Thermometers zeigt. Es verdiente wohl untersucht zu werden, ob diese Legirung, welche nach Prof. Rudberg nahe an Sn^3Pb liegt, wirklich dieselbe sey, welche ihre Bestandtheile unverdichtet enthält. Es darf aber nicht übersehen werden, daſs der letztere Umstand, sobald die Bestandtheile einer Legirung, wie hier das Zinn und das Blei, eine ungleiche Ausdehnung erleiden, nur bei einer gewissen Temperatur eintreten kann, so wie denn überhaupt, selbst wenn die Bestandtheile ein gleiches Ausdehnungsvermögen haben, dennoch die Gröſse der beim Acte der Verbindung stattfindenden Dilation oder Condensation von der Temperatur abhängig bleibt. Bei Hrn. Prof. Kupffer's Versuchen schwankte die Temperatur von 15 bis 21° C. *P.*)

und berichtigt, in den mehrere Physiker, die sich mit dieser Aufgabe beschäftigten, gerathen sind. Sie hatten die Absicht, das specifische Gewicht der auf einen gleichen Zustand, auf den Zustand der Starrheit, zurückgeführten Körper zu bestimmen; allein da ihnen die Körper, welche nicht in diesem Zustande zu erhalten sind, dabei im

---

Amalgame aus Zinn und Quecksilber.

Atomengewichte	Spec. Gewicht bei 26° C.		Verhältnifs beider.	Volumina.	Spec. Gewicht bei 17° C.		Verhältnifs beider.
	beobachtet.	berechnet.			beobachtet.	berechnet.	
Sn^3Hg	8,8218	8,7635	1,006632	Sn Hg	10,4729	10,4240	1,00469
Sn^2Hg	9,3185	9,2658	1,005685	$Sn\,Hg^2$	11,4646	11,4603	
Sn Hg	10,3447	10,2946	1,004865	$Sn\,Hg^3$	12,0257	11,9905	1,00294
$Sn\,Hg^2$	11,3816	11,3480	1,002960				

Bei 17° C. ist das specifische Gewicht des Zinns 7,2911, das des Quecksilbers 13,5569. Die Contraction ist Null für die Legirung aus 1 Vol. Sn und 2 Vol. Hg.

Amalgame aus Blei und Quecksilber

bei 17° C.	Specifisch. Gewicht		Verhältn. beider.
	beobacht.	berechnet.	
1 Vol. Blei und 4 Vol. Quecksilber	13,1581	13,1116	1,00355
1 - - - 3 - - -	13,0397	13,0003	1,00303
1 - - - 2 - - -	12,8648	12,8147	1,00392

Die geringste Contraction erleidet das Amalgam aus einem Volumen Blei und drei Vol. Quecksilber.

Gleich wie das Volumen durch den Act der Verbindung vergrößsert oder verringert wird, so erleidet auch dabei die Ausdehnbarkeit durch die Wärme eine Aenderung. Namentlich ist sie, wie Prof. Kupffer gefunden, bei den Legirungen aus Blei und Quecksilber kleiner, als sie, wenn die Ausdehnbarkeit dieser Metalle ungeändert geblieben wäre, seyn würde.

Was den Schmelzpunkt der Legirungen betrifft, so war er:

beim Blei	334° C.	Sn^3Pb	186° C.
- Zinn	230	Sn^2Pb	196
- Sn^5Pb	194	Sn Pb	241
- Sn^4Pb	189	$Sn\,Pb^3$	289

Die Legirung aus 1 Vol. Blei und 2 Vol. Zinn schmolz bei 194° C. *P.*]

Wege standen, so nahmen sie die Hypothese zu Hülfe, *dafs bei der Vereinigung zweier starren Körper weder Dilatation noch Contraction stattfinde, oder dafs nur der negative Bestandtheil eine solche erleide*, und darnach glaubten sie sich berechtigt, aus den bekannten Dichtigkeiten einer Verbindung und eines ihrer Bestandtheile die Dichtigkeit des anderen Bestandtheils herzuleiten. So leiteten sie die Dichtigkeit des Sauerstoffs im starren Zustande aus der Dichtigkeit eines Metalls und der seines Oxyds ab, die des Chlors auf gleiche Weise, und so fort *).«

»Die obigen Beobachtungen über die Schwefel- und Jodmetalle beweisen nun, dafs man durch eine solche Rechnung nur zu fehlerhaften Resultaten gelangen kann. Da man indefs wegen ihrer geringen Zahl einige Einwürfe gegen die angeführten Beispiele erheben könnte, so habe ich es für zweckmäfsig gehalten, sie auf eine andere Weise zu bestätigen.«

»Zu dem Ende nahm ich das Gesetz, um dessen Bestätigung es hier sich handelt, als wahr an, und suchte zu bestimmen, welche Dichtigkeit für den Sauerstoff und das Chlor sich hienach aus einer grofsen Zahl von Oxyden und Chloriden ergeben würde.«

Die Resultate hievon sind in einer Tafel zusammengestellt, welche zeigt, dafs sich für die Dichtigkeit des Sauerstoffs ungemein verschiedene Zahlen ergeben, die zwischen 1,25 und 5,88 schwanken. Diefs deutet nothwendig auf grofse Dichtigkeitsänderungen, auf Contractionen oder Dilatationen.

Die Chloride geben noch auffallendere Resultate. Es folgt nämlich aus der Dichtigkeit des Chlorkaliums, dafs das Volumen desselben geringer ist als das Volumen des darin

*) Der Verfasser meint damit unstreitig die Versuche von Herapath in den *Philosoph. Magaz. T. LXIV. p.* 321., von denen man in Berzelius Jahresbericht, No. 5. S. 52., einen Auszug findet. *P.*

enthaltenen Kaliums; ein Resultat, welches eine enorme Contraction anzeigt, ohne Zweifel in Folge der grofsen Verwandschaft des Chlors zum Kalium.

Man mufs demnach aus diesen Thatsachen schliefsen, dafs der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse noch nicht gestattet sich eine Idee, selbst nur eine annähernd richtige, von der Dichtigkeit derjenigen Körper, im Zustande das Starrheit, zu bilden, die, wie der Sauerstoff und der Chlor, noch nicht in diesen Zustand versetzt worden sind.

X. *Ueber die theoretische Bestimmung der Geschwindigkeit des Schalls, berichtigt nach Hrn. Dulong's neueren Versuchen, und verglichen mit den Resultaten der Beobachtungen der HH. Moll und v. Beek; von Dr. Simons, Assistenten an der Sternwarte zu Utrecht.*

(*Philosoph. Transact. f.* 1830, *pt.* 1. *p.* 209.)

Es ist durch den unvergefslichen Laplace bewiesen worden *), dafs, um durch Rechnung die Geschwindigkeit des Schalls zu erhalten, Newton's ursprünglicher Ausdruck **):

$$V = \sqrt{\frac{g \cdot p}{D}}$$

multiplicirt werden müsse mit dem Verhältnifs zwischen den beiden specifischen Wärmen der Luft unter constantem Druck und unter constantem Volumen. In dieser

*) *Ann. de chim. et de phys. T. III. p.* 238. *T. XXIII. p.* 1. *Mécan. céleste, T. V.-p.* 119.

**) *Princip. L. II. prop.* 48.

Formel ist: V die Geschwindigkeit des Schalls, g die Intensität der Schwerkraft, p der atmosphärische Druck, und D die Dichtigkeit des Mittels, in welchem der Schall fortgepflanzt wird, die Dichtigkeit des Quecksilbers dabei $=1$ genommen.

Den Coëfficienten, mit welchem die Newton'sche Formel multiplicirt werden muſs, bestimmte Laplace zuerst aus den Versuchen von Laroche und Bérard *), dann aus denen von Clément und Désormes **), und endlich aus den genaueren Untersuchungen von Gay-Lussac und Welter.

Nach Anbringung dieser Correction wich die berechnete Geschwindigkeit nur wenig von der durch Beobachtung erhaltenen ab. Allein obgleich der Unterschied zwischen Rechnung und Erfahrung nur gering war, so blieb doch die beobachtete Geschwindigkeit beständig gröſser als das Resultat der Rechnung.

Die Genauigkeit, mit der die Versuche über die Geschwindigkeit des Schalles in neuerer Zeit angestellt wurden, führte zu der Vermuthung, daſs einige Elemente der theoretischen Formel einer gröſseren Richtigkeit fähig seyen, der Unterschied zwischen Erfahrung und Rechnung eher einer Mangelhaftigkeit des analytischen Ausdrucks, als einem Fehler in den Beobachtungen zugeschrieben werden müsse.

In einem neueren Bande der *Philosophical Transactions* ***) ist gezeigt worden, daſs des Capitains Parry, in den Polarregionen gemachten Versuche über die Schallgeschwindigkeit zu denselben Schlüssen führen, wie die, welche die HH. Moll und v. Beek unter ganz anderen Umständen anstellten, und diese Uebereinstimmung ha-

*) *Ann. de chim. T. LXXXV. p.* 72.

**) *Journ. de phys. T. LXXXIX. p.* 333.

***) Einen Auszug hievon findet man in dies. Ann. Bd. 90. S. 371.
P.

ben unsere Zweifel an der Richtigkeit einiger Elemente der Rechnung bestätgt.

Ein sehr geschickter Experimentator, Hr. Dulong hat neulich einige Versuche über die specifische Wärme der Gase bekannt gemacht *), bei denen er Laplace's analytische Formel zu Hülfe nimmt. Hrn. Dulong's Schlufsfolge ist diese: Wird die Geschwindigkeit des Schalls in atmosphärischer Luft durch Multiplication der Newton'schen Formel mit der Quadratwurzel aus dem Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen der Luft, unter constantem Druck und unter constantem Volumen, erhalten; so mufs dasselbe Verhältnifs oder der Coëfficient, mit dessen Quadratwurzel die Formel zu multipliciren ist, sich auch aus der beobachteten Geschwindigkeit des Schalles ableiten lassen. Demgemäfs berechnet Hr. Dulong diefs Verhältnifs oder diesen Coëfficienten aus den wirklichen Beobachtungen über die Schallgeschwindigkeit mittelst der Formel:

$$K = \frac{V^2}{\frac{g \cdot p}{D}}$$

in welcher K das Verhältnifs zwischen der specifischen Wärme der Luft unter constantem Druck zu der specifischen Wärme der Luft unter constantem Volumen ist, und V die durch Beobachtung gefundene Geschwindigkeit der Luft.

Der Gegenstand dieses Aufsatzes ist: die Vergleichung der Untersuchungen des Hrn. Dulong mit den Beobachtungen über die Geschwindigkeit des Schalls, welche von den HH. Moll und v. Beek angestellt und in den *Philosoph. Transact.* bekannt gemacht worden sind *).

Die folgende Tafel enthält von diesen Beobachtun-

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XLI. p.* 113. (dies. Ann. Bd. 92 S. 438. *P.*)

**) Siehe dies. Ann. Bd. 81. S. 351. und 469. *P.*

gen nur die, bei denen die Kanonen an beiden Stationen genau zu gleicher Zeit abgefeuert, und die Zeiten zwischen Blitz und Donner an beiden Enden der Standlinie genau beobachtet wurden.

Tag.	No. der Beobachtungen.	Barometerstand p bei 0° C., und corrigirt wegen der Capillarität.	Spannung des Wasserdampfs T.	Temperatur in 100theil. Graden t.	Zeit in Secunden zwischen Blitz und Knall.
1823.					
27. Jun.	1	0,74450	0,0095347	12,08	52,035
	3	455	5474	12,08	51,790
	4	455	4585	12,01	51,695
	5	465	6998	11,94	51,860
	6	455	5347	11,88	51,850
	8	470	4459	11,67	51,950
	9	470	3697	11,60	51,845
	12	475	3697	11,25	51,865
	13	470	2173	11,25	51,945
	17	500	3697	10,47	51,960
	18	505	2173	10,40	52,055
	19	495	2173	10,40	52,025
	23	480	9888	10,28	51,995
	24	470	8364	10,14	51,945
	25	475	8364	10,07	52,020
	26	480	4683	10,00	51,335
28. Jun.	4	830	4638	11,89	52,020
	5	775	3921	11,09	51,525
	6	800	4638	11,53	52,245
	7	820	1763	11,25	52,315
	8	815	1763	10,78	52,215
	9	815	3159	10,42	52,675
	10	835	3921	10,28	51,175
	14	810	1763	10,14	52,445
	15	810	2524	10,42	51,965
	17	815	6206	10,97	51,875
	18	805	6968	10,89	52,240
	19	805	7730	11,12	52,080

Länge der Basis 17669 Meter.

Vermittelst dieser Tafel und der folgenden Angaben wurden die Resultate des Hrn. Dulong mit denen der HH. Moll und v. Beek verglichen.

Das Gewicht eines Kubikcentimeters Quecksilber bei 0° C. beträgt 13,596152 Grm., zufolge der Versuche der HH. Biot und Arago, und der späteren der HH. Dulong und Petit. Das Gewicht eines Kubikcentimeters trockner Luft bei 0° C. und einem Barometerstande von $0^m,760$ ist, nach denselben Beobachtern, 0,001299541 Grammen *).

Ist nun die Intensität der Schwerkraft zu Paris: g', und an dem Orte der Beobachtungen: g, so haben wir für das Gewicht eines Kubikcentimeters trockner Luft unter dem Druck von 760 Millimetern und bei 0° C.

$0{,}001299541 \frac{g}{g'}$.

Unter denselben Umständen ist das Verhältnifs der Dichte der Luft zu der des Quecksilbers:

$$D = \frac{0{,}001299541}{13{,}596152} \cdot \frac{g}{g'} = \frac{1}{10462{,}273} \cdot \frac{g}{g'};$$

Für den Barometerstand p, die Temperatur t^0 C., des Wasserdampfes Spannung T, wird die Dichtigkeit der Luft

$$D' = \frac{p - \frac{3}{8} T}{10462{,}273 \times 0{,}760 (1 + 0{,}00375 \, . \, t)} \cdot \frac{g}{g'},$$

substituirt man diesen Werth von D in der Formel für die Schallgeschwindigkeit, und erwägt man, dafs $g = g' \cdot \frac{g}{g'}$, so haben wir:

$$V = \frac{\sqrt{10462{,}273 \times 0{,}760 (1 + 0{,}00375 t) p \, . \, g' \frac{g}{g'}} \, . \, \sqrt{K}}{(p - \frac{3}{8} T) \frac{g}{g'}}$$

oder:

$$V = \sqrt{10462{,}273 \times 0{,}760 (1 + 0{,}00375 t) \frac{g' p}{p - \frac{3}{8} T}} \, . \, \sqrt{K}$$

*) Biot, *Traité de Phys. T. I. p.* 387. und 402.

Diese Formel zeigt, dafs V unabhängig von der Breite ist, die Schallgeschwindigkeit also nicht direct von der geographischen Lage des Beobachtungsortes afficirt wird.

Aus Borda's Pendelversuchen haben wir die Intensität der Schwerkraft zu Paris, $g' = 9{,}82827$.

Aus der HH. Gay-Lussac und Welter Versuche folgt $K = 1{,}3748$, aus Hrn. Dulong's neueren Untersuchungen aber, $K = 1{,}421$.

Nimmt wan K von den HH. Gay-Lussac und Welter, so ist demnach die Schallgeschwindigkeit:

$$V = \sqrt{9{,}82827 \times 10462{,}273 \times 0{,}760 \, (1 + 0{,}00375\,t) \frac{p}{p - \frac{3}{8}T}} \cdot \sqrt{1{,}3748}$$

Nimmt man aber K von Hrn. Dulong:

$$V = \sqrt{9{,}82827 \times 10462{,}273 \times 0{,}760 \, (1 + 0{,}00375\,t) \frac{p}{p - \frac{3}{8}T}} \cdot \sqrt{1{,}421}$$

Bezeichnet man endlich mit V' die Schallgeschwindigkeit bei der Temperatur t und der Spannung T, so wie mit V'' die Schallgeschwindigkeit in trockner Luft bei 0° C., so haben wir:

$$V'' = V' \sqrt{\frac{p - \frac{3}{8}T}{p(1 + 0{,}00375 \, . \, t)}}$$

Nach dieser Formel sind die Versuche der HH. Moll und v. Beck berechnet; die Resultate hievon zeigt die folgende Tafel:

Tag.	No. der Beobachtungen.	G[illegible] von *K* [illegible]t aus [illegible]bach- berech[illegible] der der H[illegible] Holl Lus[illegible] Beek. W[illegible]	Beobachtete Geschwindigkeit reducirt auf 0° C. u. trockne Luft.	Unterschied zwischen der beobachteten, reducirten Geschwindigkeit und der mittleren reducirten Geschwindigkeit.
1823.		M[illegible]	Met.	Met.
27. Juni	1	33[illegible]55	331,327	— 0,917
	3	33[illegible]85	329,083	— 3,161
	4	33[illegible]60	333,497	+ 1,253
	5	33[illegible]76	332,515	+ 0,271
	6	33[illegible]86	332,629	+ 0,385
	8	33[illegible]87	332,634	+ 0,390
	9	33[illegible]04	332,842	+ 0,598
	12	33[illegible]11	332,924	+ 0,680
	13	33[illegible]69	332,424	+ 0,180
	17	33[illegible]99	332,783	+ 0,539
	18	33[illegible]54	332,252	+ 0,008
	19	33[illegible]70	332,444	+ 0,200
	23	33[illegible]93	332,709	+ 0,465
	24	33[illegible]28	333,122	+ 0,878
	25	33[illegible]44	333,067	+ 0,823
	26	33[illegible]43	333,301	+ 1,057
28. Juni	4	33[illegible]03	331,652	— 0,592
	5	33[illegible]15	335,032	+ 2,788
	6	33[illegible]98	330,605	— 1,539
	7	33[illegible]61	329,973	— 2,271
	8	33[illegible]53	331,075	— 1,119
	9	33[illegible]27	328,386	— 3,858
	10	33[illegible]22	338,090	+ 6,154
	14	33[illegible]63	330,004	— 2,240
	15	33[illegible]07	332,874	+ 0,630
	17	33[illegible]26	333,094	+ 0,850
	18	33[illegible]31	330,808	— 1,436
	19	33[illegible]06	331,682	— 0,562
		[illegible]52	332,244	

Diese Tafel zeigt, [illegible]taten der Beobachtung überein-
stimmt. Bei Anwendung [illegible]Unterschiede zwischen der beob-
achteten und berechnete[illegible]wenn man *K* von Hrn. Dulong
nimmt die Differenzen [illegible]long's Arbeiten die Berechnung
der Schallgeschwindigkei[illegible] noch vorhandenen Unterschiede
zwischen der Rechnung [illegible]n so verwickelter Beobachtungen
herrühren.

Diese Formel zeigt, dafs V unabhängig von der Breite ist, die Schallgeschwindigkeit also nicht direct von der geographischen Lage des Beobachtungsortes afficirt wird.

Aus Borda's Pendelversuchen haben wir die Intensität der Schwerkraft zu Paris, $g' = 9,82827$.

Aus der HH. Gay-Lussac und Welter Versuche folgt $K = 1,3748$, aus Hrn. Dulong's neueren Untersuchungen aber, $K = 1,421$.

Nimmt wan K von den HH. Gay-Lussac und Welter, so ist demnach die Schallgeschwindigkeit:

$$V = \sqrt{9,82827 \times 10462,273 \times 0,760\,(1 + 0,00375\,t)\frac{p}{p - \frac{3}{8}T}} \cdot \sqrt{1,3748}$$

Nimmt man aber K von Hrn. Dulong:

$$V = \sqrt{9,82827 \times 10462,273 \times 0,760\,(1 + 0,00375\,t)\frac{p}{p - \frac{3}{8}T}} \cdot \sqrt{1,421}$$

Bezeichnet man endlich mit V' die Schallgeschwindigkeit bei der Temperatur t und der Spannung T, so wie mit V'' die Schallgeschwindigkeit in trockner Luft bei 0° C., so haben wir:

$$V'' = V' \sqrt{\frac{p - \frac{3}{8}T}{p(1 + 0,00375\,.\,t)}}$$

Nach dieser Formel sind die Versuche der HH. Moll und v. Beek berechnet; die Resultate hievon zeigt die folgende Tafel:

Tag.	No. der Beobachtungen.	G… von *K* … t aus … bach- berech… der der H… oll Luss… eek. W	Beobachtete Geschwindigkeit reducirt auf 0° C. u. trockne Luft.	Unterschied zwischen der beobachteten, reducirten Geschwindigkeit und der mittleren reducirten Geschwindigkeit.
1823.		M	Met.	Met.
27. Juni	1	33 65	331,327	— 0,917
	3	33 85	329,083	— 3,161
	4	33 60	333,497	+ 1,253
	5	33 76	332,515	+ 0,271
	6	33 86	332,629	+ 0,385
	8	33 87	332,634	+ 0,390
	9	33 04	332,842	+ 0,598
	12	33 11	332,924	+ 0,680
	13	33 69	332,424	+ 0,180
	17	33 99	332,783	+ 0,539
	18	33 54	332,252	+ 0,008
	19	33 70	332,444	+ 0,200
	23	33 93	332,709	+ 0,465
	24	33 28	333,122	+ 0,878
	25	33 44	333,067	+ 0,823
	26	33 43	333,301	+ 1,057
28. Juni	4	33 03	331,652	— 0,592
	5	33 15	335,032	+ 2,788
	6	33 98	330,605	— 1,539
	7	33 61	329,973	— 2,271
	8	33 53	331,075	— 1,119
	9	33 27	328,386	— 3,858
	10	33 22	338,090	+ 6,154
	14	33 63	330,004	— 2,240
	15	33 07	332,874	+ 0,630
	17	33 26	333,094	+ 0,850
	18	33 31	330,808	— 1,436
	19	33 06	331,682	— 0,562
		52	332,244	

Diese Tafel zeigt, … taten der Beobachtung überein-
stimmt. Bei Anwendun… Unterschiede zwischen der beob-
achteten und berechnete… wenn man *K* von Hrn. Dulong
nimmt, die Differenzen … long's Arbeiten die Berechnung
der Schallgeschwindigkei… noch vorhandenen Unterschiede
zwischen der Rechnung … n so verwickelter Beobachtungen
herrühren.



XI. *Vorläufige Resultate einer Untersuchung über die latente Wärme des flüssigen Zinns und Blei's; von F. Rudberg.*

(*Kongl. Vetensk. Acad. Handling. p.* 1829, *pag.* 157. Wiewohl der Verfasser diese Untersuchung, von der ein Theil bereits im vorigen Bande dieser Annalen, S. 240., mitgetheilt wurde, nur als eine vorläufige betrachtet wissen will, so scheint sie mir doch schon im gegenwärtigen Zustande mehr als hinreichend von Interesse zu seyn, um sie den Lesern dieser Zeitschrift vorzulegen. *P.*)

Aufser dem Interesse, welches die Bestimmung des numerischen Werths eines so merkwürdigen Elements, wie die specifische Wärme der Körper, an sich besitzt, ist eine Untersuchung hierüber noch von besonderer Wichtigkeit geworden, seitdem Dulong und Petit entdeckt haben, dafs die specifische Wärme der Körper zu deren Atomengewichten in einem einfachen Verhältnisse steht *).

*) Der von Dulong und Petit als Resultat ihrer schönen Arbeit: *sur quelques points importans de la théorie de la chaleur* aufgestellte Satz, dafs bei den einfachen Körpern im Zustande der Starrheit die specifischen Wärmen sich umgekehrt wie die Atomengewichte verhalten, hat und nicht mit Unrecht ein so bedeutendes Ansehen erlangt, dafs es gewagt scheinen kann, einige Zweifel an seiner vollen Richtigkeit zu äufsern. Dessen ungeachtet kann ich nicht umhin, hier die Gründe anzuführen und der Beurtheilung der Physiker anheimzustellen, welche mich schon seit längerer Zeit veranlafst haben, denselben nur für eine Annäherung zur Wahrheit zu halten. Erstlich ändert sich, wenn auch nur im geringen Grade, das Verhältnifs zwischen den specifischen Wärmen der starren Körper, vermöge der ungleichen Ausdehnungscoëfficienten derselben, mit der Temperatur, während das Verhältnifs zwischen den Atomengewichten beständig, von der Temperatur unabhängig ist. Das Product aus den specifischen Wärmen in die Atomengewichte kann demnach bei starren Körpern kein ganz unveränderliches seyn, was es doch, dem aufgestellten Satze gemäfs, seyn müfste. Zweitens haben es noch die neueren Versuche von Dulong (dies. Ann. Bd 92. S. 471.) bestätigt, dafs

Es stellt sich dadurch von selbst die Frage, ob nicht auch ein ähnliches einfaches Verhältniſs zwischen der latenten Wärme und den Atomengewichten stattfinde.

Der einzige flüssige Körper, von dem man mit einiger Sicherheit die latente Wärme kennt, ist das Was-

für die einfachen Gase, sowohl bei constantem und gleichem Volumen, als auch unter constantem und gleichem Druck, die specifischen Wärmen gleich sind, d. h. bei gleichen Gewichtsmengen dieser Gase sich umgekehrt wie die Dichtigkeiten oder Atomengewichte derselben verhalten. Da der Ausdehnungscoëfficient für alle Gase derselbe ist, so wird das Verhältniſs zwischen ihren specifischen Wärmen durch Temperaturänderungen nicht geändert (eben so wenig wie durch Druckänderungen, sobald sie nur für alle Gase gleich sind), und folglich ist das Product aus den specifischen Wärmen in die Atomengewichte für die einfachen Gase wirklich constant. Hier ist also der von Dulong und Petit aufgestellte Satz in aller Strenge richtig, und, wenn sich dieſs nicht bezweifeln läſst, so kann meiner Meinung nach dieser Satz, auch abgesehen von dem schon genannten Grund, in Bezug auf die starren Körper nur dann als Ausdruck des wahren Gesetzes angesehn werden, wenn es erwiesen wäre, daſs das Verhältniſs zwischen den Dichtigkeiten im starren und gasigen Zustand bei jedem Körper dasselbe sey. Letzteres ist aber gewiſs nicht der Fall; denn man braucht nur die specifischen Gewichte des Jods und des Quecksilbers in beiden Aggregatzuständen mit einander zu vergleichen, um sich zu überzeugen, wenn man die Analogie, welche eine groſse Anzahl zusammengesetzter Körper darbietet, für noch nicht beweisend genug halten sollte, daſs es einfache Körper giebt, die beim Uebergange aus dem starren in den gasigen Zustand ein mehrfach gröſseres Volumen als andere Körper dieser Art einnehmen. Da es mir nothwendig scheint, daſs eine Volumensverschiedenheit mit einer entsprechenden Verschiedenheit in der specifischen Wärme verknüpft seyn muſs, und demgemäſs z. B. die specifischen Wärmen zweier Körper, die für den gasigen Zustand gleich wären, für den starren Zustand nur Multipla von einander seyn könnten; so glaube ich auch, daſs der von Dulong und Petit aufgestellte Satz nicht mit Sicherheit zur Lösung der für die Chemie so wichtigen Aufgabe gebraucht werden kann, welches Multiplum oder Submultiplum einer durch Versuche gefundenen Zahl als wahres Atomengewicht eines Körpers zu betrachten sey. *P.*

ser. Als mittleres Resultat mehrerer hierüber angestellter Versuche hat sich bekanntlich ergeben, dafs ein Gewichtstheil Eis von 0°, wenn er ohne Temperaturerhöhung flüssig werden soll, so viel Wärme erfordert, als nöthig ist, um 75 Gewichtstheile Wasser von 0° bis 1° C. zu erwärmen. Black, welcher zuerst die merkwürdige Eigenschaft entdeckte, dafs Körper beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen, oder aus dem flüssigen in den gasigen Zustand eine bedeutende Menge Wärme aufnehmen, welche nicht auf das Thermometer wirkt, hat indefs auch die latente Wärme beim fliefsenden Zinn und Wachs untersucht. Er fand, dafs ein Gewichtstheil flüssigen Zinns beim Uebergang in den starren Zustand so viel Wärme abgiebt, als nöthig ist, um 277,77 Gewichtstheile Wasser in ihrer Temperatur von 0° bis 1° zu erhöhen; und dafs ein Gewichtstheil Wachs beim Erstarren eine Wärmemenge entbindet, welche dieselbe Temperaturerhöhung in 97,22 Gewichtstheilen Wasser hervorbringt. Von diesen Resultaten ist aber das erstere ganz unrichtig, weil die latente Wärme des flüssigen Zinns statt 277 nur etwa 13 beträgt, also ungefähr 20 Mal geringer ist, als sie von Black gefunden wurde.

Die Untersuchung, welche ich vorgenommen habe, betrifft die latente Wärme der flüssigen, leicht schmelzbaren Metalle und deren Legirungen. Obgleich ich beabsichtige, alle meine hierüber angestellten Versuche mit vollkommneren Instrumenten, als die bisher von mir angewandten, zu wiederholen, und dieserhalb hoffe, den numerischen Werthen in Zukunft eine gröfsere Genauigkeit zu geben, so bin ich doch veranlafst, vor der Hand einige meiner Resultate bekannt zu machen, vor allem die über die flüssigen Metalllegirungen, welche in gewisser Hinsicht eine besondere Aufmerksamkeit verdienen.

Black hat sich bei seinen Untersuchungen der Methode des Vermischens bedient. Er gofs das flüssige Zinn in Wasser, und suchte aus dem Temperaturmaximum,

welches das Wasser hiedurch erlangte, die latente Wärme des flüssigen Zinns zu bestimmen. Man sieht aber leicht, daſs man bei dieser Methode den gröbsten Fehlern ausgesetzt ist. Fürs Erste ist es offenbar auſserordentlich schwer, wenn nicht gar unmöglich, zu verhindern, daſs das flüssige Zinn keine höhere Temperatur habe, als gerade seinem Schmelzpunkt entspricht. Wäre nämlich die Wärmemenge, welche ein Gewicht Zinn $=m$ im flüssigen Zustande beim Erkalten zur Erstarrungs-Temperatur entbindet, $=Am$, die latente Wärme $=Lm$, und die Wärmemenge, welche beim Erkalten, im starren Zustande, von der Erstarrungs-Temperatur bis zur Vermischungs-Temperatur frei wird $=Bm$; so würde die gesammte Wärmemenge, welche das flüssige Zinn abgiebt:

$$=m(A+L+B).$$

Nimmt man nun an, diese Quantität könnte aus der Temperatur, welche die gegebene Wassermasse nach dem Hineingieſsen des Zinns erlangt, bestimmt werden, was wegen des nothwendig sich bildenden und davongehenden Wassergases, auch abgesehen von den gewöhnlichen Fehlerquellen bei der Vermischungsmethode, sich nicht mit einiger Genauigkeit bewerkstelligen läſst, so würde man, wenn diese Gröſse mit S bezeichnet wird, haben:

$$L=\frac{S}{m}-A-B.$$

Um also den Werth von L zu erhalten, müſsten A und B bekannt seyn; aber wie lassen sich diese Gröſsen bestimmen? Ueberdieſs ist zwar durch Dulong und Petit's Versuchen für niedere Temperaturen die specifische Wärme der meisten Körper mit Genauigkeit bestimmt, auch für einige Körper die Variation derselben bei höheren Temperaturen ermittelt; allein dennoch bleibt der hiedurch annähernd bestimmte Werth von B höchst unsicher, weil der Abstand zwischen den Temperaturen des Schmelzens und der Vermischung bei dem Versuch noth-

nothwendig bedeutend grofs ausfallen mufs; wenn c die specifische Wärme bei der Temperatur t ist, wird der Werth von $B = \int c\,dt$, genommen zwischen jenen beiden Temperaturen als Gränzen. Dieser Umstand allein, um nicht noch mehrere zu nennen, bewirkt, dafs die Vermischungsmethode nothwendig zu höchst unsicheren Resultaten führt, sobald es sich darum handelt, die latente Wärme solcher Körper zu bestimmen, deren Schmelzpunkt so hoch liegt, wie der des Zinns und Blei's.

[Der Verfasser schreitet nun zur Auseinandersetzung der von ihm angewandten Methode, die wir hier übergehen, da sie bereits im vorigen Bande der Annalen, S. 241 beschrieben ist.]

Mittelst des in der flüssigen Masse stehenden Thermometers und einer genauen Secundenuhr wird beobachtet, welche Zeit zum Abkühlen für je zehn Grade nöthig ist. Für die zehn Grade, innerhalb welcher die Erstarrungs-Temperatur liegt, wird diese Zeit natürlicherweise bedeutend grofs, weil hier die gesammte latente Wärme des Metalles fortgehen mufs. Vergleicht man nun diese Zeit mit der Zeit, welche der Tiegel, wenn er mit Quecksilber gefüllt ist, zum Erkalten um dieselben zehn Grade nöthig hat, so kann man, da die specifische Wärme des Quecksilbers, selbst für höhere Temperaturen, aus Dulong und Petit's Versuchen bekannt, folglich dessen wirklicher Wärmeverlust angebbar ist, mit ziemlicher Sicherheit die Menge der latenten Wärme des anderen Metalles bestimmen. Denn da der Tiegel in einem Raume hängt, dessen Temperatur unveränderlich 0° bleibt, und in beiden Fällen sowohl die Differenz zwischen der Temperatur des Tiegels und des Raumes als auch das Strahlungsvermögen des Tiegels gleich ist, so müssen die fortgegangenen Wärmequantitäten sich wie die dazu erforderlichen Zeiten verhalten.

Ist nun des Quecksilbers Masse $= m$, dessen specifische Wärme in der Nähe der Erstarrungs-Temperatur

des andern Metalls $=c'$, so ist dessen Wärmeverlust beim Erkalten während der in der Nähe dieser Temperatur liegenden zehn Grade $=10mc'$. Das andere Metall verliert nicht nur seine latente Wärme, sondern auch die Wärme, welche es beim Erkalten um die genannten zehn Grade abgiebt. Ist folglich dessen Masse $=\mathrm{M}$, dessen latente Wärme, für die Gewichtseinheit, $=L$, und dessen specifische Wärme bei der Erstarrungs-Temperatur $=c$, so wird sein Wärmeverlust $=M(L+10\,C.)$. Ist ferner die Zeit, welche zum Sinken des Thermometers um 10 Grade erfordert wird, wenn Quecksilber den Tiegel füllt, $=t$, und, wenn das andere Metall ihn füllt, $=T$, so wird:

$$M(L+10\ C):10mc'=T:t,$$

oder, wenn man auch auf des Tiegels Wärmeverlust Rücksicht nimmt, und dessen Masse mit μ, dessen specifische Wärme mit c'' bezeichnet:

$$M(L+10\,C)+10\mu c'':10(mc'+\mu c'')=T:t,$$

woraus:

$$L=\frac{10(mc'+\mu c'')\,T}{\mathrm{M}t}-10\left(C+\frac{\mu}{\mathrm{M}}c''\right)$$

Diese Formel ist zwar nicht vollkommen richtig, weil, wenn der Tiegel mit Quecksilber gefüllt ist, die Temperatur während der ganzen Zeit t fortwährend sinkt, wogegen sie, wenn das andere Metall den Tiegel füllt, während des gröfsten Theils der Zeit T unverändert bleibt; handelt es sich aber nur um die Zeit des Erkaltens um zehn Grade, und ist der Temperaturüberschufs so hoch wie für das Zinn, nämlich 230°, oder wie für das Blei, nämlich 330°, so bringt ein Fehler in dieser Formel keinen grofsen Fehler in dem berechneten Werth von L hervor.

Von den in die Formel eingehenden Gröfsen sind m, M und T sehr grofse Zahlen, so dafs ein Fehler, welcher bei den zu ihrer Bestimmung nöthigen Beobachtungen begangen wird, keinen grofsen Einflufs hat. Das

Gegentheil findet bei der Zeit t statt, welche höchst gering ist, und sich folglich schwer mit der erforderlichen Schärfe bestimmen läfst. Wenn die Zeit T sich auf mehrere Hunderte von Secunden beläuft, ist t nur noch so gering, dafs bei dem Werthe derselben ein Irrthum von einer halben Secunde von gröfserer Bedeutung ist, als ein Fehler von mehreren ganzen Secunden beim Werthe der ersten Zeit. Diese Zeitbestimmungen können nun aus zweierlei Ursachen fehlerhaft werden, einmal durch eine unrichtige Schätzung der Unterabtheilungen der Secunde an der angewandten Secundenuhr, und dann besonders dadurch, dafs man nicht den rechten Augenblick beobachtet, wann die Quecksilbersäule in dem Thermometer durch den mit Diamant auf der Glasröhre gezogenen Gradstrich geht. Da es schwierig ist, bei dem beständigen Fallen des Thermometers eine Parallaxe beim Ablesen zu vermeiden, so verfällt man leicht in den letzten Fehler. Es ist deshalb meine Absicht, diese Beobachtungen mittelst eines zarteren und genauer getheilten Thermometers zu wiederholen, wodurch, so wie durch eine verbesserte Beobachtungsweise, ich darin genauere Resultate zu erlangen hoffe. Die numerischen Werthe der latenten Wärme des Zinns und Bleis, welche aus meinen jetzigen Versuchen berechnet sind, dürfen deshalb nur als annähernd richtig betrachtet werden, weil sie möglicherweise um ein Paar Einheiten in der ersten Decimale fehlerhaft seyn können.

Aus der folgenden Tafel, welche nach den Mittelresultaten mehrerer Versuche die Erkaltungszeiten für das Quecksilber, Zinn und Blei enthält, kann man nun die latente Wärme der beiden letzten Metalle berechnen. Das Gewicht des Quecksilbers war 421,16 Grm., das des Bleis =372,05, und das des Zinks =252,97 Grm.

Erkaltungszeiten des Quecksilbers, Bleis und Zinns für je zehn Grade des Centesimalthermometers.

Thermometer.	Quecksilber.	Blei.	Zinn.
350° C.			
40			
30	11"	12"	
20	12	171	
10	13	16,5	
300	14 ,5	15	
290	15	15	14"
80	16	16 +	16
70	18 —	17 —	17 +
60	19 +	17 ,5	19
50	20 ,5	19 —	20
40	21	20	22
30	24	22	23 +
20	24 ,5	23 +	560
10	27	25	33
200	28 ,5	27	33
190	32 ,5	31	35
80	36 +	34	38
70	39		40
60	39		43 +
50	45 ,5		50 —
40	48 ,5		52

Die Zeit, welche das, bei 228° C. erstarrende Zinn gebraucht, um von 230° bis 220° zu erkalten, ist nach dieser Tafel, wie man sieht, $T=560''$; und die Zeit für das Erkalten des Quecksilbers um dieselben zehn Grade, oder $t=24'',5$. Wenn man nun, da der Tiegel nur einige wenige Gramme wog, den Wärmeverlust desselben als unbedeutend außer Acht läßt in dem Werth von L, so wird:

$$L=10.c'\frac{mT}{Mt}-10C.$$

Es bleiben folglich noch zu bestimmen der Werth von c' und C. Was den ersteren betrifft, so ist er leicht aus **Dulong's** und **Petit's** Beobachtungen zu berechnen,

nach denen die specifische Wärme des Quecksilbers im Mittel ist: zwischen 0° und 300° = 0,035, und zwischen 0° und 100° = 0,033; denn, wenn τ die Temperatur, und $\int c' d\tau$, genommen zwischen 0° und τ°, $= K$ ist, so kann man annähernd annehmen:

$$K = A\tau + B\tau^2;$$

oder, nach den eben genannten Beobachtungen:

$$K = 0{,}032 \, . \, \tau + 0{,}00001 \, . \, \tau^2.$$

Der Werth von K, wenn $\tau = 230$, ist $= 7{,}889$, und wenn $\tau = 200$, ist $K = 7{,}524$; also ist der Unterschied oder $10 c' = 0{,}365$. Daraus folgt, dafs ein Gewichtstheil Quecksilber beim Erkalten von 230 bis 220 so viel Wärme abgiebt, als nöthig ist, um 0,365 Gewichtstheile Wasser von 0° bis 1° zu erwärmen.

Was die specifische Wärme des Zinns in der Nähe seiner Erstarrungs-Temperatur betrifft, so kann sie nicht recht sicher bestimmt werden. Nach Dulong's Versuchen ist indefs die specifische Wärme des Zinns bei niederen Temperaturen $= 0{,}0514$, und als Annäherung zur Wahrheit kann man annehmen, dafs sie von niederen zu höheren Temperaturen in demselben Verhältnisse wachse, als die specifische Wärme des Quecksilbers, obgleich man dadurch einen Werth erhält, welcher, wegen der bedeutenden Volumensverringerung, die in der Nähe der Erstarrungs-Temperatur stattfindet, wahrscheinlich zu klein ist. Hienach wird $c = 0{,}0586$. Substituirt man diesen Werth in dem von L, so bekommt man:

$$L = 13{,}314,$$

d. h. *ein Gewichtstheil flüssigen Zinns enthält so viel latente Wärme, als erforderlich ist, um* 13,314 *Gewichtstheile Wasser in ihrer Temperatur von* 0° *auf* 1° *zu bringen.*

Für das Blei, welches bei 325° erstarrt, ist $M = 372{,}05$ Grammen und die Zeit $T = 171''$, dagegen der entsprechende Werth für das Quecksilber oder $t = 12''$. Berechnet man nun den Werth von K, so findet man, für $\tau = 330°$,

$K=11,649$, und, für $\tau=320^\circ$, $K=11,264$; der Unterschied ist also $=0,385$, woraus folgt, dafs ein Gewichtstheil Quecksilber beim Erkalten von 330° auf 320° eine Wärmemenge verliert, welche 0,385 Gewichtstheile Wasser von 0° auf die Temperatur 1° bringen würde. Durch eine ähnliche Berechnungsweise, wie für das Zinn, findet man, aus der specifischen Wärme des Blei's für niedere Temperaturen, nämlich 0,0293, die specifische Wärme des Blei's für ungefähr 325° gleich 0,0352, also ist $10c=0,352$. Substituirt man diesen Werth, so erhält man:

$$L=5,858,$$

d. h. *ein Gewichtstheil flüssigen Blei's enthält eine solche Wärmemenge latent, als hinreicht* 5,858 *Gewichtstheile Wasser in der Temperatur von* 0° *auf* 1° *zu erhöhen.*

Fafst man demnach die Resultate zusammen, so hat man die folgende Tafel:

	Absolute latente	Relative Wärme.
Wasser	75,000	1,0000
Zinn	13,314	0,1775
Blei	5,858	0,0781

Bei den Angaben der zweiten Columne ist die specifische Wärme des Wassers zur Einheit genommen.

Wie schon vorher gesagt, dürfen diese Werthe nur als Annäherungen zur Wahrheit betrachtet werden. Wahrscheinlich sind sie etwas zu grofs. Die Unsicherheit, mit der sie behaftet sind, mufs hauptsächlich der Schwierigkeit, beim Quecksilber die Erkaltungszeiten genau zu beobachten, zugeschrieben werden. Man würde diesen Uebelstand beträchtlich verringern, wenn man eine Methode besäfse, nach dem von Dulong und Petit entdeckten Erkaltungsgesetz aus den gesammten 20 Beobachtungen, welche bei dem Erkalten des Quecksilbers von 340° bis 140° angestellt worden sind, den wahrscheinlichsten Werth der auf gegenwärtige Aufgabe sich bezie-

henden Erkaltungszeiten, nämlich der Zeit von 330° bis 320° und der Zeit von 230° auf 220°, zu berechnen. In Ermanglung einer solchen Methode aber mufs man andere Beobachtungsweisen aufsuchen, damit die directen Beobachtungen schärfer werden.

XII. *Tafel über die Dichtigkeit und das Volumen des Wassers von 0° bis 100° C., nach Hällströms Formel berechnet;*

von R. Markiewicz.
Prof. der Physik an der Universität zu Cracau.

Temperat.	Dichtigkeit.	Volumen.	Temper.	Dichtigkeit.	Volumen.
0°C.	1	1	24	0,997 7077	1,002 2976
1	1,000 0466	0,999 9536	25	0,997 4666	1,002 5398
2	1,000 0799	0,999 9202	26	0,997 2146	1,002 7932
3	1,000 1004	0,999 8996	27	0,996 9518	1,003 0575
4	1,000 10817	0,999 8918	28	0,996 6783	1,003 3328
4,1	1,000 10824	0,999 89177	29	0,996 3941	1,003 6189
5	1,000 1032	0,999 8968	30	0,996 0993	1,003 9160
6	1,000 0856	0,999 9144	31	0,995 7941	1,004 2337
7	1,000 0555	0,999 9445	32	0,995 6053	1,004 4131
8	1,000 0129	0,999 9872	33	0,995 1527	1,004 6699
9	0,999 9579	1,000 0421	34	0,994 8166	1,005 2104
10	0,999 8906	1,000 1094	35	0,994 4706	1,005 5601
11	0,999 8112	1,000 1888	36	0,994 1142	1,005 9206
12	0,999 7196	1,000 2804	37	0,993 7480	1,006 2903
13	0,999 6160	1,000 3841	38	0,993 3721	1,006 6721
14	0,999 5005	1,000 4997	39	0,992 9863	1,007 0632
15	0,999 3731	1,000 6273	40	0,992 5910	1,007 4643
16	0,999 2340	1,000 7666	41	0,992 1958	1,007 8656
17	0,999 0832	1,000 9176	42	0,991 7721	1,008 3004
18	0,998 9207	1,001 0805	43	0,991 6447	1,008 4358
19	0,998 7468	1,001 2548	44	0,990 9138	1,009 1694
20	0,998 5615	1,001 4406	45	0,990 4712	1,009 6207
21	0,998 3648	1,001 6379	46	0,990 0196	1,010 0810
22	0,998 1569	1,001 8465	47	0,989 5587	1,010 5515
23	0,997 9379	1,002 0664	48	0,989 0890	1,011 0313

Temperatur.	Dichtigkeit.	Volumen.	Temperat.	Dichtigkeit.	Volumen.
49° C.	0,988 7164	1,011 4124	75	0,973 3229	1,027 4083
50	0,988 1227	1,012 0201	76	0,972 6352	1,028 1347
51	0,987 6255	1,012 5295	77	0,971 9438	1,028 8661
52	0,987 1216	1,013 0464	78	0,971 2446	1,029 6066
53	0,986 5592	1,013 6239	79	0,970 5392	1,030 3551
54	0,986 0861	1,014 1102	80	0,969 8275	1,031 1112
55	0,985 5503	1,014 6615	81	0,969 1096	1,031 8750
56	0,985 0173	1,015 2106	82	0,968 3757	1,032 6571
57	0,984 4792	1,015 7655	83	0,967 6559	1,033 4252
58	0,983 9156	1,016 3470	84	0,966 9160	1,034 2159
59	0,983 3526	1,016 9292	85	0,966 1788	1,035 0051
60	0,982 7816	1,017 5201	86	0,965 5415	1,035 6883
61	0,982 2029	1,018 1194	87	0,964 6791	1,036 6141
62	0,981 6263	1,018 7176	88	0,963 9206	1,037 3261
63	0,981 0137	1,019 3537	89	0,963 1569	1,038 2524
64	0,980 4203	1,019 9707	90	0,962 3877	1,039 0823
65	0,979 8108	1,020 6052	91	0,961 6134	1,039 9189
66	0,979 1941	1,021 2501	92	0,960 8339	1,040 7626
67	0,978 5699	1,021 8994	93	0,960 0492	1,041 6133
68	0,977 9392	1,022 5585	94	0,959 2587	1,042 4716
69	0,977 2999	1,023 1250	95	0,958 4651	1,043 3348
70	0,976 6543	1,023 8832	96	0,957 6658	1,044 2561
71	0,976 0017	1,024 5884	97	0,956 8618	1,045 1875
72	0,975 3297	1,025 2943	98	0,956 0530	1,045 9671
73	0,974 6630	1,025 9956	99	0,955 2889	1,046 8037
74	0,974 0026	1,026 6912	100	0,954 4219	1,047 7546

Der Unterschied zwischen dem Volumen bei 0° und 100° C. ist $=\frac{1}{20,92}$ des Volumens bei 0°; der Unterschied zwischen dem Volumen bei +4°,1 und 100 C. ist $=\frac{1}{21,89}$ des Volumens bei 4°,1 C. *).

*) Wegen Hällström's Formel sehe man diese Annal. Bd. 77. S. 166. *P.*

XIII. *Ueber das metallische Radical der Magnesia; von Justus Liebig.*

Bussy hat in dem *Journal de chim. med., Mars* 1830, *p.* 141. *), die Eigenschaften des Magnesiums beschrieben, welches er durch Behandlung des Chlormagnesiums mit Kalium dargestellt hatte. Das Verhalten und die Eigenschaften dieses Metalls schienen mir so ungewöhnlich zu seyn, dafs ich bewogen wurde seine Versuche zu wiederholen.

Bussy hat das Chlormagnesium auf die Weise erhalten, dafs er über ein glühendes Gemenge von Magnesia mit Kohle Chlorgas leitete. Man kann es sich aber viel bequemer verschaffen, wenn man gleiche Theile salzsaure Magnesia und Salmiak abdampft, und das trockne Gemenge nach und nach in einen glühenden Platintiegel trägt, in welchem man fortfährt es zu erhitzen, bis aller Salmiak vertrieben ist und das Ganze ruhig fliefst.

Man erhält eine weifse, durchscheinende blättrigkrystallinische Masse von Chlormagnesium, welche viele Aehnlichkeit mit reinem Glimmer hat.

Man bringt auf den Boden einer geraden Glasröhre, welche 3 bis 4 Lin. im Durchmesser hat, 10 bis 20 erbsengrofse Kugeln Kalium, auf dieses bringt man in groben Stücken das Chlormagnesium, erhitzt das letztere zwischen Kohlen, bis zum angehenden Schmelzen, und läfst nun das flüssig gewordene Kalium durch Neigen der Röhre durch das Chlormagnesium hindurchlaufen. Das Chlormagnesium wird mit Lichtentwicklung reducirt. Behandelt man nun die erkaltete Masse mit Wasser, so sammeln sich auf dem Boden des Gefäfses eine Menge kleiner Metallkugeln, welche silberweifs, sehr glänzend und hart sind; sie lassen sich hämmern und feilen, und sind

*) Man sehe auch diese Ann. Bd. 94. S. 140. *P.*

in kaltem und heifsem Wasser unveränderlich. Mit Chlorkalium gemengt und in einem Schmelztiegel erhitzt, lassen sich mehrere Kugeln zusammenschmelzen und vereinigen, bei einer Temperatur, welche mir nicht höher als der Schmelzpunkt von reinem Silber zu seyn schien.

In verdünnter Essigsäure löst sich dieses Metall in der Kälte ohne den geringsten Rückstand und unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; die Auflösung enthält aufser Magnesia kein fremdes Metalloxyd. Mit Salpetersäure entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur viel Salpetergas, und mit concentrirter Schwefelsäure schweflige Säure.

Bei dem Erhitzen in der Luft und im Sauerstoffgase verbrennt das Metall bei einer Temperatur, in welcher Bouteillenglas weich wird, mit dem lebhaftesten Glanze; der innere Theil des Gefäfses wird mit Magnesia überzogen, und an der Stelle wo das Metall lag bemerkt man einen tiefschwarzen Fleck, welcher mir Silicium zu seyn schien, da er sich durch Kochen mit Säuren nicht hinwegnehmen liefs.

Mit Schwefel liefs sich das Metall im Schmelzen nicht vereinigen; im Chlorgas entzündet es sich.

Die schwefelsaure Auflösung des Metalls giebt beim Verdunsten Krystalle von reinem Bittersalz. Die Bekanntmachung dieser Versuche schien mir nur aus dem Grunde von Interesse zu seyn, weil sie die Existenz eines Metalls zu bestätigen vermögen, dessen Eigenschaften die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen hat.

XIV. *Von den Wirkungen der thierischen Kohle auf verschiedene Lösungen; von Hrn. Thomas Graham.*

(*Quarterly Journ. of Science N. S. No. IX. p.* 120.)

Die Eigenschaft der thierischen Kohle, gewisse Substanzen aus Lösungen fortzunehmen, ist besonders bei Farbestoffen pflänzlichen und thierischen Ursprungs untersucht worden. Wie bekannt, gehört diese Kraft alleinig der Kohle an, denn sie entfärbt nicht nur ohne die erdigen Substanzen und den Stickstoff, welche in dem Beinschwarz enthalten sind, sondern diese vermögen es auch für sich allein nicht. Jedoch erhöhen diese erdigen und salzigen Substanzen das Entfärbungsvermögen der Kohle aufserordentlich, indem sie deren Zusammensintern beim Glühen verhindern, sie poröse machen und ungemein fein zertheilen. Die glänzende harte Kohle, welche man durch Glühen von getrocknetem Blut bekommt, besitzt keine entfärbende Kraft; mischt man aber das getrocknete Blut, wie es bei Bereitung des Kaliumeisencyanürs geschieht, vor dem Glühen mit kohlensaurem Kali, so bekommt man eine Kohle, die, nachdem das Alkali ausgewaschen ist, auf's allerkräftigste entfärbt. Eine sehr starke Hitze zerstört dagegen die entfärbende Kraft des Beinschwarzes gänzlich.

Die färbenden Stoffe werden von der Kohle nicht zerstört oder zersetzt, sondern nur aus der Lösung niedergeschlagen und mit der Kohle verbunden, daher sie sich dann auch durch kräftigere Lösemittel wieder von der Kohle ausziehen lassen.

Das Entfärbungsvermögen der Kohle wurde im Jahre 1791 von Lowitz an der Holzkohle entdeckt. Guilbert beobachtete, dafs die Holzkohle an entfärbender

Kraft gewinne, wenn man sie im feuchten Zustande längere Zeit den Sonnenstrahlen aussetze. Im Jahre 1810 entdeckte Figuier, Professor der Chemie in Montpellier, dafs die thierische Kohle in weit höherem Grade entfärbend wirke. Nach kurzer Zeit wurde sie von den französischen Zuckersiedern in sehr ausgedehntem Maafsstabe zum Klären der Syrupe gebraucht. Man kocht den rohen Zucker zehn Minuten lang mit einem Sechstel seines Gewichts an Beinschwarz, scheidet dann dieses und die Unreinigkeiten durch Filtriren ab, und filtrirt darauf den Syrup noch einmal, um die wenige Kohle abzuscheiden, die beim ersten Male mit durchgegangen ist. Im *Journ. de Pharmacie, T. IV. p.* 301., befindet sich von Hrn. Cadet de Gassicourt eine sehr klare Beschreibung der Bereitungsweise des Beinschwarz, und in demselben Werk, *T. VIII. p.* 257., eine vortreffliche Abhandlung von Hrn. Bussy über die Kohle als entfärbende Substanz, welche von der pharmaceutischen Gesellschaft zu Paris gekrönt wurde, und alles bis dahin Bekannte über diesen Gegenstand enthält. Ihr folgte eine andere Abhandlung über denselben Gegenstand von Hrn. Payen, welcher der zweite Preis zuerkannt wurde.

Die Wirkung der thierischen Kohle ist jedoch bisher nur in Bezug auf die Entfernung von Farbstoffen untersucht. Bestimmtere Resultate lassen sich von Lösungen von Salzen und andern chemischen Verbindungen, deren Zusammensetzung bekannt ist, erwarten. Diese Untersuchung ist auch in sofern von Interesse, als sie vielleicht einigermafsen erklärt, in welchem Zustande die Substanzen in gewöhnlichen Lösungen, z. B. die Salze in Wasser, vorhanden sind, worauf die Lehre von den bestimmten Verhältnissen ganz unanwendbar zu seyn scheint. Wenn ein starrer Körper, wie die Kohle, eine solche Verbindung zerstört und das Salz, an seine Oberfläche bindend, mit niederreifst, so dürfen wir schliefsen, dafs zwischen der Verbindung des Salzes mit dem Wasser und

der Verbindung des Salzes mit der Kohle eine Analogie vorhanden ist, und dafs die erstere, wie die letztere, gewissermafsen einen mechanischen Charakter besitzt.

Dieselbe Eigenschaft, obgleich nicht in so hohem Grade, besitzen auch andere starre Körper im Zustande grofser Zertheilung; und man mufs daher bei analytischen Untersuchungen gegen sie auf seiner Hut seyn, da dadurch in einigen Fällen das Gewicht der Niederschläge vermehrt werden kann.

Die thierische Kohle, welche zu den folgenden Versuchen angewandt wurde, war aus gewöhnlichem Beinschwarz bereitet, durch Auskochen mit Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser, bis diefs geschmacklos ablief. Es blieben, nach Ausziehung der Erdsalze, nicht mehr als zehn bis zwölf Procent von der Kohle zurück. Beim Verbrennen liefs diese Kohle ungefähr ein Zwölftel ihres ursprünglichen Gewichts einer grauen Asche zurück, welche in Wasser und Säuren unlöslich war, und fast ganz aus Kieselerde bestand. Ein Gewichtstheil von Kohle, die auf diese Weise bereitet worden, entfärbt, wie Hr. Bussy gefunden, nicht stärker als anderthalb Gewichtstheile vom ursprünglichen Beinschwarz.

Bei meinen Versuchen fand ich zunächst, dafs die so zubereitete Kohle, selbst in grofsem Ueberschufs angewandt, in gewöhnlichen Temperaturen keine Wirkung auf eine gesättigte Kochsalzauflösung ausübe. Es war immer so viel Salz in der Lösung geblieben, als das Wasser bei der niedrigsten Temperatur, die während des Versuchs geherrscht hatte, gelöst enthalten könnte.

Eine Lösung von basisch-salpetersaurem Bleioxyd (*nitrate*), die anhaltend mit Kohle geschüttelt und von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron geprüft wurde, gab am ersten Tage einen deutlichen Niederschlag, am zweiten einen viel undeutlicheren, und am dritten kaum noch eine Spur. Beim Erhitzen des Wassers wurde das von der Kohle niedergeschlagene salpetersaure Blei zum Theil

wieder aufgelöst, so dafs mit kohlensaurem Natron und Schwefelwasserstoff reichliche Niederschläge entstanden.

Das salpetersaure Bleioxyd (*dinitrate*), welches löslich ist, wurde so gänzlich von der Kohle niedergeschlagen, dafs keine Spur von ihm mit Schwefelwasserstoff zu entdecken war. Als indefs das Wasser über 200° erhitzt wurde, löste sich, wie vorhin, ein Theil des Salzes wieder auf, der jedoch beim Erkalten auf's Neue vollständig von der Kohle ausgefällt wurde. Auf die kalte Lösung des neutralen salpetersauren Salzes wirkte die Kohle augenblicklich und kräftiger, als auf die des basischen Salzes, welches indefs auch weniger löslich ist, als das neutrale.

Drei Gran essigsauren Bleioxyds (*diacetate*) wurden in einer Unze Wasser gelöst und mit zwanzig Gran gewöhnlichem Beinschwarz behandelt. Das Salz wurde gänzlich niedergeschlagen, und beim Sieden durchaus nicht wieder gelöst. Vier Gran essigsauren Bleioxyds (*trisacetate*) eben so behandelt, gaben gleiche Resultate.

Vier Gran Brechweinstein in einer Unze Wasser gelöst und kalt mit zwanzig Gran zubereiteter Kohle mehrere Tage lang ab und zu geschüttelt, gaben noch einen reichlichen Niederschlag mit Hydrothion-Ammoniak. Nach einem abermaligen Zusatz von zwanzig Gran Kohle zeigte Schwefelwasserstoff nur noch eine Spur von Antimon an.

Kalkwasser wurde, wie schon früher der Dr. Paris bemerkte, in der Kälte so gänzlich seines Kalks beraubt, dafs die rückständige Flüssigkeit nicht auf geröthetes Lackmuspapier wirkte.

Arsenige Säure wurde in der Kälte, selbst bei grofsem Ueberschufs von Kohle, noch nach sechs Wochen nicht gänzlich niedergeschlagen.

Keine Menge von Kohle war im Stande schwefelsaures Kupfer niederzuschlagen.

Als ich Ammoniak im Ueberschufs zu schwefelsaurem Kupferoxyd hinzufügte, so dafs die Flüssigkeit die

bekannte dunkelblaue Farbe vom schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak bekam, wurde dieses leicht von Kohle fortgenommen, und die Flüssigkeit ward ganz farblos. Starke Ammoniakflüssigkeit löste weder bei kalter Digestion mit der das Kupfersalz enthaltenden Kohle, noch beim Sieden mit derselben eine Spur von Kupfer auf, da sie, selbst der Luft ausgesetzt, nicht blau wurde. Bei einem Versuche wurde die dunkelblaue Farbe, welche durch Auflösung von 5 Gran schwefelsaurem Kupferoxyd in anderthalb Unzen Wasser und einer halben Unze Ammoniakflüssigkeit entstand, durch zwanzig Gran Kohle sehr geschwächt. Als am zweiten Tage die Menge der Kohle von Zeit zu Zeit durch Zusätze von 5 Gran bis auf 35 Gran erhöht wurde, ward die Farbe sehr schwach, und durch 40 Gran ward sie gänzlich zerstört. Das darüber stehende Ammoniak enthielt kein Kupferoxydul.

Fünf Gran salpetersauren Silberoxyds wurden in der nämlichen Quantität von Wasser und Ammoniak aufgelöst und mit 20 Gran Kohle behandelt. Am andern Tage konnte kein Silber in der Flüssigkeit entdeckt werden. Als jedoch noch drittehalb Gran des Silbersalzes hinzugefügt wurden, war nach mehreren Tagen, während welchen das Gemenge von Zeit zu Zeit geschüttelt worden, noch Silber in der Lösung zu finden. Bei Betrachtung der Flasche zeigten sich einige Zeit hernach glänzende metallische Flitterchen zwischen der Kohle.

Eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak wurde gleichfalls vollständig von der Kohle niedergeschlagen.

Eine Lösung von 10 Gran Bleioxydhydrat in kaustischem Kali, so weit mit Wasser verdünnt, dafs sie drei Unzen wog, wurde mit 20 Gran Kohle versetzt, und dann in eine Flasche eingeschlossen. Es wurde so viel Bleioxyd niedergeschlagen, dafs man es deutlich an seiner weifsen Farbe in der Kohle erkennen konnte. Durch successive Zusätze von Kohle fand sich, dafs 90 Gran derselben das Bleioxyd bis auf eine Spur aus der Lö-

sung abschieden. Die letzten Zusätze von Kohle lagerten sich auf die schweren Theile, welche das Bleioxyd enthielten. Die darüber schwimmende Flüssigkeit, welche eine grünliche Farbe besafs, wurde abgegossen, und die Kohle, nachdem sie gewaschen worden, auf ein Filtrum gebracht, und bei einer 212° nicht übersteigenden Wärme getrocknet. Als sie trocken war, liefsen sich unzählig viele metallische Theilchen in ihr wahrnehmen, woraus hervorgeht, dafs die Kohle das ihr anhaftende Bleioxyd leicht reducirt.

Zinkoxyd wurde aus einer Lösung in kaustischem Ammoniak gänzlich durch Kohle niedergeschlagen.

Die dunkelrothe Lösung von 5 Gran Jod in 15 Gran reinem Jodkalium und zwei Unzen Wasser wurde durch 40 Gran Kohle gänzlich entfärbt. Die Flüssigkeit reagirte jetzt sauer, und die Kohle, welche zwar, nachdem sie gewaschen war, beim Trocknen im Filtrum auf dem Sandbade keine Joddämpfe entwickelte, gab, als sie in einer Flasche über einer Lampe stärker erhitzt wurde, Jod in Dämpfen ab, welche sich nebst einiger Feuchtigkeit an den Wänden der Flasche verdichteten. Späterhin in der Kälte wurde das Jod von der trocknen Kohle wieder absorbirt.

Labarraque's geruchzerstörende Flüssigkeit *), welche für sich ohne merklichen Nachtheil gekocht werden kann, verliert, wenn man beim Sieden nur ein Paar Gran Kohle hinzusetzt, in wenig Secunden ihr Bleichvermögen gänzlich.

Dieselbe Wirkung fand in der Kälte statt, als die Flüssigkeit ein Paar Minuten lang mit Kohle geschüttelt wurde. In beiden Fällen wurde kein Gas entwickelt. Bei Eintrocknung der Salzlösung wurde keine beträchtliche Menge von chlorsaurem Natron erhalten. Zwanzig Gran Kohle waren hinreichend, die Bleichkraft einer Pinte frisch

*) Man sehe diese Annalen, Bd. 88. S. 529. P.

frisch bereiteter **Labarraque'scher** Flüssigkeit zu zerstören.

Eine Lösung von gewöhnlichem Bleichpulver, Chlorkalk, wurde, besonders wenn sie heiſs war, fast mit eben der Leichtigkeit von der Kohle zerstört.

Ein Pfund Wasser, welches frisch mit einem gleichen Volumen Chlorgas geschwängert worden, wurde mit 20 Gran Kohle rasch bis zum Sieden erhitzt, in einer Flasche mit durchbohrtem Pfropf und gebogener Röhre, um das etwa entweichende Gas zu sammeln. Das davongehende Gas bestand gänzlich aus Kohlensäure; viele Kohle verschwand, und in der Flüssigkeit befand sich Salzsäure. Die übriggebliebene Kohle wurde mehrmals gewaschen und dann im Sandbade getrocknet; als sie darauf in einer Glasröhre über einer Lampe erhitzt wurde, gab sie ein Paar Tropfen starker Salzsäure.

XV. *Natürliches Arsenik-Mangan.*

Hr. **Robert John Kane** in Dublin, der im *Quarterly Journ. of Science New Ser. Vol. VI. p.* 381., von diesem Minerale Nachricht giebt, bekam dasselbe unter dem Namen »Manganerz aus Sachsen.« Es war ein Stück von etwa drittehalb Unzen, saſs auf einer Masse blättrigen Bleiglanzes, und zeigte sich nach allen Richtungen mit kleinen Adern von eisenschüssigem Quarz durchzogen. Hr. K. hielt es anfänglich für Manganhyperoxyd, und erhitzte demnach einige Grane in einem Retörtchen bis zum Glühen. Es entwich aber kein Sauerstoff, dagegen stieg ein Sublimat in glänzenden Krystallnadeln auf, und als die Retorte, bei schnellem Abnehmen vom Feuer, zersprang, entzündete sich das Mineral und brannte mit blauer Flamme, wobei es weiſse Dämpfe von starkem Knoblauchgeruch in reichlicher Menge aus-

stieſs. Durch diese Erscheinungen bewogen, stellte Hr. K. eine genauere Untersuchung an.

Von äuſseren Kennzeichen des Minerals giebt er folgende an. Es ist hart, spröde, von grauweiſser Farbe, und bedeckt sich an der Luft mit einem zarten schwarzen Pulver. Der senkrechte (?) Bruch giebt eine unebene, feinkörnige, glänzende Fläche; auf dem horizontalen (?) Bruch ist es matt und warzenförmig, und in dieser Richtung bricht es leicht. Das Erz scheint ganz aus einer Reihe warzenförmiger Lamellen zu bestehen. Das specifische Gewicht war bei einem homogenen Bruchstück =5,55.

Vor dem Löthrohr brennt es mit blauer Farbe, und stöſst, bei starker Erhitzung, einen Arsenikgeruch aus, wobei sich auf dem kältern Theil der Kohle ein weiſses Pulver niederschlägt. Auf Platinblech schmilzt das Mineral und verbindet sich mit ihm.

In Königswasser ist es ohne Rückstand löslich, in Salpetersäure ebenfalls, wenn sie in groſser Menge angewandt wird, sonst aber setzt sich ein weiſses Pulver ab, welches sich jedoch in hinzugesetzter Säure löst. Alkalien fällen aus der Lösung in Königswasser einen weiſsen, bald braunwerdenden, kohlensaure Alkalien aber einen bleibend weiſsen Niederschlag. Essigsaures Blei fällt die Lösung weiſs, und Schwefelwasserstoff-Ammoniak gelb. Behufs der Analyse löste Hr. K. das Mineral in Salpetersäure, fällte die Lösung durch einen Ueberschuſs von Kali, und kochte den Niederschlag längere Zeit damit. Nachdem das Manganoxyd abgesondert und die Lösung mit Salpetersäure gesättigt worden, wurde diese mit Bleizucker gefällt, und das arseniksaure Bleioxyd getrocknet. Auf diese Weise fand Hr. K. in 100 Theilen des Minerals: Mangan =45,5 und Arsenik =51,8; der Verlust bei der Analyse, eine Spur von Eisen mit begriffen, betrug 2,7. Demnach nimmt Hr. K. für die Zusammensetzung dieses Minerals die Formel $Mn + As$ an,

von der indeſs das Resultat der Analyse nicht unbedeutend abweicht.

XVI. *Der Varvicit.*

Diesen Namen hat Hr. R. Phillip's einem in Warwickshire vorkommenden Manganerze gegeben, welches, zufolge seiner Analyse, aus 4 Atomen (112 Gewichtstheilen) Mangan, 7 At. (56 Gewichtsth.) Sauerstoff und 1 At. (9 Gewichtsth.) Wasser besteht. Nach Hrn. Dr. Turner, der von Hrn. Phillip's eine Probe dieses Minerals zugesandt bekam, ähnelt dasselbe durch sein ausgezeichnet blättriges Gefüge dem Manganit, so wie durch Härte und die Farbe seines Pulvers dem Hyperoxyd, besitzt ein specifisches Gewicht = 4,531 und verliert beim Glühen 13,11 Procent, von denen 5,725 Procent aus Wasser bestehen.

Ein diesem ähnliches Mineral hat Hr. Dr. Turner späterhin von Hrn. Hofrath Stromeyer erhalten. Dasselbe ist zu Ihlefeld am Harz gefunden, und erscheint als Afterkrystalle der sechsseitigen Pyramiden des Kalkspaths. Hr. T. hält es deshalb für wahrscheinlich, daſs die jetzige Masse des Minerals früher aus kohlensaurem Manganoxydul bestand, das, als isomorph mit kohlensaurem Kalk, entweder ursprünglich das Material der Krystalle ausmachte, oder kohlensauren Kalk verdrängte. Das Mineral ist indeſs ganz frei von Kalk, und enthält, auſser Spuren von Baryt und Eisenoxyd, nur Manganoxyd.

Die Krystalle dieses Minerals sind kleinblättrig, aber zu verworren durch einander gewachsen, als daſs sich eine Theilbarkeit genau bestimmen lieſse. Im Glanz und allgemeinen Ansehn ähnelt es dem Varvicit und Manganit. In Härte und Farbe seines Strichs und seines Pulvers gleicht es dem Varvicit. Sein specifisches Gewicht ist

=4,623. Bei Verwandlung in rothes Oxyd durch Weifsglühen verliert es 13,13 Procent, von denen 4,98 Wasser und 8,15 Sauerstoff sind. Hienach hält Hr. T. es für das Wahrscheinlichste, dafs diefs Mineral Varvicit mit einer kleinen Beimengung von Hyperoxyd sey.

Hr. T. macht bei dieser Gelegenheit die Bemerkung, dafs man in einen Irrthum verfalle, wenn man eine Lösung von Manganchlorür, die mit oxalsaurem Ammoniak oder Kali ohne Niederschlag bleibe, für frei von Kalk halten würde, denn der oxalsaure Kalk erhalte durch die Lösung des Manganchlorürs, selbst wenn sie völlig neutral sey, einen Grad von Löslichkeit, den er in reinem Wasser nicht besitze. Er fand, dafs eine kalkhaltige Manganlösung auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zwei Stunden lang vollkommen klar blieb, und erst nach 24 Stunden ein wenig oxalsauren Kalk absetzte. Als darauf die Flüssigkeit durch kohlensaures Alkali gefällt, und das kohlensaure Manganoxydul, nachdem es in Salpetersäure gelöst worden, kurze Zeit geglüht wurde, zog Wasser salpetersauren Kalk aus dem Rückstand (*Phil. Mag. and Annals, Vol. VI. p.* 281. *et Vol. VII. p.* 284.).

XVII. *Ueber den Einflufs der Gewitter auf den Barometerstand; aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Strehlke an den Herausgeber.*

In der zweiten Auflage der Fechner'schen Uebersetzung von Biot's Experimentalphysik, Th. 1. S. 221., findet sich folgende Stelle:

»Ich weifs nicht, ob die Beobachtung Rosenthal's auch anderwärts bestätigt worden ist, dafs das Barometer, sobald sich ein Gewitter dem Orte, wo es hängt, nähert, alsbald zu steigen anfängt und seinen höchsten

Stand erreicht, sobald sich die Gewitterwolke darüber befindet; mit Entfernung der Wolken aber wieder sinkt.« So weit Hr. Fechner.

Die Beobachtungen am Barometer, welche ich während mehrerer Gewitter in den Jahren 1827, 1828, 1829 und 1830 angestellt habe, bestätigen diefs. So waren am 8ten Juni 1827 folgende Barometerstände bei 0°:

	L.	
12 U. Mitt.	335,86	N. Heiter.
1	335,82	- -
2	335,82	N. Im S. Cirrostr.
4	335,88	N. Ganz bed. Reg.
6	335,80	B. NW.
8	336,69	Gerade um 8 U. zog ein Gewitter
8 15′	336,36	von O. herauf. Das Barometer
8 35	336,45	stieg so plötzlich, dafs es fast unmög-
10	336,51	lich war den Bewegungen beim Ein-

stellen der Mikroskope so schnell zu folgen. Die Zahl 336,69 ist daher um einige Hunderttheile der Par. Linie ungewifs. Um 8 U. 15′ fing es heftig zu regnen an, und das Gewitter entfernte sich.

Am 3. Juli 1827 wurden unter andern folgende Barometerstände bei 0° aufgezeichnet:

	L.	
3 U. Nachmitt.	335,80	Bed. N.
4	335,62	B.
6	335,06	Cirr.
8	334,73	Bed. SO.
10	335,30	B.

Um 10 U. zog gerade ein Gewitter mit starken Blitzen ohne hörbaren Donner nördlich von meinem Beobachtungsorte vorüber. Die Quecksilbersäule wurde in dem kurzen Zeitraume von 2 bis 3 Minuten um 0,5 Linie erhöht; wie das Gewitter sich entfernte, sank sie wieder. Am Beobachtungsorte fiel kein Regen.

Am 4. Aug. 1827.	Bar. bei 0°. L.	
12 U. Mitt.	334,82	Dunstige L. N.
1 U. Nachm.	334,52	
2	334,72	Gewitterwolken.
3 45′		Starker Regen und Gewitter.
3 55	334,96	Das Gewitter dauert fort.
4 4	335,02	
4 15	335,11	
4 19	334,98	Das Gewitter wird schwächer.
4 30	334,82	
4 52	334,80	
5	335,12	Es zieht ein neues Gewitter herauf. Regen.
5 5	335,08	
5 14	334,99	Stärkerer Regen. Das Gewitter entfernt sich.
6	334,70	Bed. Himmel. Das Gewitter und der Regen haben aufgehört.

Am 1. Juni 1828.	Bar. bei 0°. L.	
8 U. Morg.	336,48	Bed. S.
10	336,53	Bed. S.
10 50′	336,85	Heftiges Gewitter mit Hagel.
11	336,59	Regen. Gewitter.
11 5	336,67	
11 15	336,60	
11 40		hat das Gewitter ganz aufgehört. Starker Regen.
12	336,53	Bedeckt. Schwach. Regen. SO.
2	336,39	SO. Sonnenschein.

Das Steigen des Barometers bei heraufziehenden Gewittern wurde bemerkt am 30. Juni 1828 Abends 8 U., am 6. Juli 1828 5 U. Nachmittags; am 18. Juli 1829 2 U. Nachmittags, am 13 Juli 1829, am 27. Juli 1829

5 U. Nachmitt., am 31. Juli 4 U. Nachmittags, am 15. August 1 U. Morgens; am 10. Juni 1830 10 U. Abends. Doch möchte ich aus den angestellten Beobachtungen nicht gerade schliefsen, dafs das Barometer seinen höchsten Stand erreiche, wenn das Gewitter am nächsten dem Beobachtungsorte ist. Vielmehr scheint die stärkste Erhebung der Quecksilbersäule in einer gewissen Entfernung von der Gewitterwolke stattzufinden.

Am 10. Jun. 1830.	Bar. bei 0°. L.	
12 U. Mitt.	336,72	Bed. N.
2 U. Nachm.	336,57	Ebenso.
4	336,31	O. Im S. eine Gewitterwolke, deren unterer Theil eine gräuliche Farbe hatte.
4 20′	336,82	Das Gewitter kommt näher.
5	336,68	Das Gewitter entfernt sich.
5 20′	336,91	Schwacher Regen. Neues Gew.
6	336,86	Der Regen hat aufgehört. Entfernter Donner.
8	336,73	N. B. Schwach. Tröpf.
9 5′	337,47	Im S. ein Gewitt. B. Kein Regen.
9 55′	337,40	Regen. Das Gewitter ferner.
10	337,27	B.
10 10′	337,17	Heftiger Schlag, doch entfernt.
Am 11. Juni		
6 U. Morg.	336,76	O. Fast ganz heiter. Sonnenschein.

In der Nacht vom 10. zum 11. Juni wurde in Dirschau, einer kleinen Stadt am linken Ufer der Weichsel, 4 Meilen von Danzig, ein zum Posthaus gehöriges Gebäude vom Blitze getroffen, ohne entzündet zu werden. Das ganze Gebäude zeigte in allen Theilen die Wirkungen einer von innen nach aufsen erfolgten Explosion, welche durch die plötzlich ausgedehnte Luft hervorgebracht war. In dem oberen Raume, welcher zur Zeit des Gewitters durch zwei Dachluken geschlossen war, waren durch diese

Ausdehnung die Luken aufgerissen und die Krampen weggeschleudert. In dem untern Raume war die Thüre geöffnet worden, und alle Fenster zerbrochen. Der Gang des Blitzes selbst war auf einen äufsern Sparren des Dachs und zwei verticale Balken beschränkt geblieben. Man konnte an den Mauersteinen der einzelnen Fächer des Gebäudes, besonders im obern Raume, deutlich eine Verschiebung von innen nach aufsen wahrnehmen. Das Posthaus, welches etwa 20 Fufs höher als das vom Blitze getroffene Gebäude ist, steht von diesem etwa 30 Fufs entfernt. Beinahe alle Fensterscheiben der beiden Stockwerke des Posthauses, bis auf einige durch Fensterladen bedeckte, wurden durch die Explosion zerbrochen und weit in die Zimmer geschleudert, nämlich auf der Seite, welche dem vom Blitze getroffenen Gebäude zugekehrt ist. In einer Entfernung von 150 Fufs wurde die verriegelte Hausthür eines Wohnhauses geöffnet, und noch in 200 Fufs Abstand die Fensterscheiben eines Gartenhauses zertrümmert. So weit erstreckten sich die Wirkungen der plötzlich ausgedehnten Luftmasse des getroffenen Gebäudes.

XVIII. *Ueber das borsaure Silberoxyd; von Heinrich Rose.*

Wird eine concentrirte Auflösung von gewöhnlichem Borax zu einer neutralen nicht zu verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag von borsaurem Silberoxyd. Es ist hierbei gleichgültig, ob die erstere Auflösung in die letztere, oder umgekehrt diese in jene gegossen wird; auch ob die eine oder die andere Auflösung im Ueberschufs vorhanden ist. Setzt man nach und nach viel Wasser zum Niederschlag, so wird er vollständig ohne Rückstand aufgelöst, wie diefs bei den meisten Fällungen der Fall ist, die durch Auflösungen borsaurer Alkalien hervorgebracht werden, von denen keine oder nur sehr wenige vollständig unlöslich im Wasser zu seyn scheinen. Ehe der Niederschlag des borsauren Silberoxyds vollständig aufgelöst wird, erleidet er durch das allmälige Zusetzen des Wassers keine Veränderung. Durch Einflufs des Lichts wird er, wenn er auf einen Filtrum gesammelt worden ist, auf der Oberfläche wie andere Silbersalze violett oder schwarz, welche Färbung aber, wie beim Chlorsilber, nicht tief in's Innere dringt.

Wird Borax geschmolzen und stark geglüht, so wirkt eine concentrirte Auflösung davon gegen Silberoxydauflösung, wie die vom nicht geglühten Borax. Auch sind die Krystalle, welche die Auflösung des geglühten Borax unter den gewöhnlichen Umständen liefert, denen des gewöhnlichen Borax in der Form gleich.

Wegen der Auflöslichkeit des borsauren Silberoxyds im Wasser ist es schwer dasselbe durch Auswaschen vollkommen zu reinigen. Die Analysen geben deshalb nicht vollkommen übereinstimmende Resultate.

0,511 Gr. borsaures Silberoxyd, das bei gelinder

Wärme geschmolzen, und durch Behandlung einer concentrirten Auflösung von ungeglühtem Borax mit Silberoxydauflösung erhalten worden war, in einem kleinen Porcellantiegel mit kohlensaurem Natron über einer Spirituslampe geglüht, hinterliefsen, nach der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser, 0,333 Gr. fein zertheiltes Silber. Das Salz bestand also aus:

76,50 Silberoxyd
23,50 Borsäure
100,00.

1,115 Gr. bei gelinder Hitze geschmolzenes borsaures Silberoxyd, das durch Behandlung einer concentrirten Auflösung von geglühtem Borax mit einer Silberoxydauflösung erhalten worden war, gab nach der Auflösung in verdünnter Salpetersäure vermittelst Chlorwasserstoffsäure 1,071 Gr. Chlorsilber. Danach besteht das borsaure Silberoxyd aus:

77,71 Silberoxyd
22,29 Borsäure
100,00.

Diese Zusammensetzung des borsauren Silberoxyds entspricht nicht der des Borax, in welchem die Säure sechs Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält. In dem borsauren Silberoxyd hat die Säure nur drei Mal so viel Sauerstoff als das Silberoxyd. Wird die Zusammensetzung nach diesem Verhältnifs berechnet, so erhält man auf Hundert:

76,90 Silberoxyd
23,10 Borsäure
100,00.

Da man annimmt, dafs der Borax ein neutrales borsaures Salz sey, so ist das borsaure Silberoxyd basisch.

Wird eine concentrirte Auflösung des Borax mit so vielem Wasser verdünnt, dafs diese Menge Wasser hin-

reichend wäre, um einmal gebildetes borsaures Silberoxyd vollständig aufzulösen, also ungefähr mit dem 30- bis 40fachen ihres ursprünglichen Volums, und dann mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, gleich viel, ob erstere oder letztere Auflösung im Ueberschufs vorhanden ist, oder ob die erstere Auflösung in die letztere oder umgekehrt gegossen wird, so entsteht ein Niederschlag von ganz anderer Beschaffenheit, wie der ist, von welchem so eben die Rede war. Er ist braun, setzt sich erst nach einiger Zeit vollständig ab, ist unlöslich im Wasser und läfst sich auf dem Filtrum so vollständig aussüfsen, dafs endlich das Aussüfsungswasser durch Chlorwasserstoffsäure fast gar nicht getrübt wird. Wird dieser Niederschlag getrocknet und erhitzt, so verwandelt er sich in metallisches Silber, gerade so wie das aus einer Silberoxydauflösung durch Auflösungen von reinen Alkalien gefällte Silberoxyd, dem jener Niederschlag in allen Stücken vollkommen gleicht. Durch's Glühen verlor er ungefähr neun Procent an Sauerstoff und Feuchtigkeit.

Während also eine concentrirte Auflösung von Borax in einer Silberoxydauflösung schon ein basisches Salz hervorbringt, so verschwindet in einer verdünnten Auflösung von Borax die Wirkung der Borsäure wenigstens gegen eine Silberoxydauflösung so gänzlich, dafs sie nur wie reines Alkali gegen dieselbe wirkt.

Die Wirkung des Wassers bei einer verdünnten Boraxauflösung gegen Silberoxydauflösung kann nicht verglichen werden mit der Wirkung des Wassers auf gewisse Salze, die es in saure und in basische, oder in neutrale und in basische zersetzt, wie Wismuthoxydsalze, Grünspan u. s. w., wenn man bedenkt, dafs das durch eine concentrirte Boraxauflösung erzeugte halb-borsaure Silberoxyd vollkommen und ohne Zersetzung vom Wasser gelöst wird.

Concentrirte und sehr verdünnte Auflösungen von

borsaurem Kali verhalten sich gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wie Boraxauflösungen. Borsaures Ammoniak hingegen bringt nur in einer concentrirten Auflösung in einer salpetersauren Silberoxydauflösung einen weifsen Niederschlag hervor, der in vielem Wasser vollkommen löslich ist; eine sehr verdünnte Auflösung von borsaurem Ammoniak bringt hingegen in einer Silberoxydauflösung keine Fällung hervor. — Die Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd verhält sich gegen Boraxauflösungen, wie die von salpetersaurem Silberoxyd.

XIX. *Extrait du Programme de la Société Hollandoise des Sciences à Harlem, pour l'année* 1830.

(Schlufs.)

Avant le premier Janvier 1831.

»Qu'est-ce que l'on sait actuellement à l'égard de »l'origine de ces matières vertes et autres, qui se produi»sent dans les eaux stagnantes, ou à la surface de celles-ci »et d'autres corps? Doit-on, d'après des observations bien »décisives, considérer ces matières comme des productions »végétales ou comme des végétaux d'une structure plus »simple? Doit-on les rapporter à la même espèce, ou »peut-on en indiquer la différence par des charactères »spècifiques? Quelles sont les observations, qui restent »encore à faire, surtout par le moyen d'instrumens mi»croscopiques, pour perfectionner la connaissance de ces »êtres?«

On désire que ce sujet soit éclairici par des observations reitérées, et que les objets observés soient décrits et figurés exactement.

Voyez F. P. Schranck, *über die Priestley'sche grüne Materie; Denkschriften der Academie zu München*, 1811, 1813. — Hornschuch, *über die Entstehung und Metamorphosen der nie-*

deren vegetabilischen Organismen. Nova acta physio-medica Acad natur. curios., Tom. X. p. 513. P. J. F. Turpin, *Organographie. Memoires du Muséum d'Histoire Naturelle, Tom. XIV. p.* 15. Treviranus, *sur le mouvement de la matière verte. Annales des sciences naturelles, Janv.* 1827.

Les arbres *coniferes* différant considérablement des autres arbres, tant dans leur structure et dans la manière de croitre, que dans les matières propres qu'ils renferment et dans d'autres propriétés, on desire: »Une comparaison exacte de la structure des arbres conifères avec »celle des autres arbres, et que par des recherches ultérieures on tache de démontrer, jusqu'a quel point çette »différence de structure puisse servir, soit à expliquer les »autres propriétés des arbres conifères, soit à en déduire »des préceptes utiles à la culture de ces arbres?«

»La cendre de tourbe de quelle manière augmente »t-elle la fertilité de quelques terres, tandis qu'on sait »qu'elle ne contient que très-peu de ces principes, qui »peuvent principalement servir d'alimens aux plantes? De »quelles qualités sont ces terres, dont on sait par l'ex»périence, que leur fertilité peut être augmentée par la »cendre de tourbe? Pour quelles terres est-elle nuisible? »Quelles indications utiles peut-on déduire de ce qu'on dira »en réponse sur les deux premières parties de la question?«

»Quelle est l'origine des blocs de roches Granitiques »et autres primitives, que l'on trouve de différentes di»mensions et en très-grande abondance disséminés dans »les plaines et dans quelques terrains sablonneux du »Royaume des Pays-Bas et de l'Allemagne septentrio»nale? Est-il possible de s'assurer par une comparaison »exacte de ces blocs de granit et des cailloux des ter»rains sablonneux avec les parties composantes des for»mations Géologiques, observées en place, que les pre»miers faisaient auparavant partie des dernières; et com»ment peut-on, dans le cas affirmatif, rendre raison de »leur transport vers nos plaines et vers celles de l'Alle»magne septentrionale?«

La Société désire, que l'on indique autant que possible, quels sont les différens endroits, où ces blocs ont été observés, et de quelle manière ils se trouvent dispersés; que l'on décrive exactement leur nature et leur composition minéralogique, qu'on la compare avec les parties intégrantes d'autres formations, et qu'enfin l'on pèse scrupuleusement les conséquences, qui avec plus ou moins de probabilité peuvent être deduites de tout cela.

I. La découverte importante des substances métalloides, contenue dans les alcalis, ayant successivement donné lieu à reconnaître de semblables principes dans les différentes espèces de terres, et ces principes paraissent même faire partie de quelques substances composées, généralement utiles, tels que le *Silicum* et *l'Aluminium* de l'acier indien, nommé Woots; la Société demande: »Quelle est la meilleure manière de séparer le principe »metallique des terres les plus répandues, et quel usage »peut-on en faire?

II. »Quelles sont actuellement les différentes ma»nières de rafiner le sucre? Jusqu'a quel point peut-on »expliquer par la chimie ce qui à lieu dans ces différens »procédés? Peut-on déduire de la connoissance chimi»que actuellement acquise ou étendue, quelle manière de »rafiner le sucre est la meilleure et la plus profitable? »On désire aussi la description et l'examen des différen»tes pratiques qu'on a employées, pour accélérer l'ébul»lition du syrop de sucre à peu de frais, sans qu'il s'at»tache à la chaudiére?«

III. »Quelle est la composition des pyrophores? »Quelle est la veritable cause de la combustion subite »et spontanée, qui a lieu, lorsque ces matières sont ex»posées à l'air? La solution de cette question étant don»née, peut-elle conduire à expliquer, pourquoi quelques »autres substances prennent feu d'elles mêmes et sans »quelles soient alumées? Peut-on en déduire des règles »pour prévenir ces combustions spontanées?«

IV. L'analyse chimique de *l'Ipecacuanha* ayant prouvé, que l'action vomitive de cette racine réside dans un prin-

cipe particulier, nomme *Emétine;* et de ce même principe ayant été decouvert une moindre quantité dans les racines de quelques autres plantes, qu'on vend pour le véritable *Ipecacuanha* et qu'on n'en distingue que très difficilement, ce qui cause quelquefois de l'incertitude sur la dose de ce rémède, qu'on doit prescire, et comme pour cette raison il pourroit être préférable qu'on employât dans la médecine *l'Emétine* purifiée, au lieu de la racine de *l'Ipecacuanha;* la Société propose la question suivante: »Quelle est la manière la plus sure, la plus »facile et la plus profitable de préparer *l'Emétine* soit »de *l'Ipecacuanha* soit d'autres végétaux, qui renferment »ce même principe? Quels sont les caractères par les»quels on reconnaît la pureté de ce principe? Quel est »le rapport de l'action vomitive de *l'Emétine* à celle du »véritable *Ipecacuanha?* Quelle est la manière la plus »sure d'administrer *l'Emétine?* «

V. L'Ivraie (*Lolium temulentum*) étant la seule plante, qui, de toutes les graminées, par sa qualité nuisible, parait faire exception à l'uniformité et à l'analogie générale des propriétés, par lesquelles la classe des graminées est caratérisée, on demande: »En quoi consiste »la qualité malfaisante de l'ivraie? Est-elle constante et »inséparable de la nature de ce végétal, ou bien n'est»elle qu'accidentelle ou produite par quelque circonstance »particulière? Peut-on, dans ce dernier cas, prévenir la »cause de cette propriété nuisible?«

VI. Comme les observations et les expériences, par lesquelles Mr. Dutrochet croit avoir decouvert la véritable cause du mouvement des liquides dans les végétaux et dans les animaux (*), ont encore paru insuffisantes pour prouver la théorie de ce physicien, on désire, »que, par de nouvelles recherches, on tâche soit de »constater la théorie de M. Dutrochet et de démon»trer que l'électricité est la cause principale du mouve»ment des liquides dans les corps vivants, soit d'exposer

»ce qui est encore douteux et moins fondé à l'égard de »cette théorie.«

(*) Dutrochet, *Agent immediat du mouvement vital devoilé dans sa nature, et dans son mode d'action, chez les végétaux et les animaux*, 8°. *Paris* 1828.

VII. Les observations de Mr. Turpin touchant l'organisation des végétaux (*) paraissent conduire à mieux connaître la nature des plantes, et au perfectionnement de la culture de végétaux utiles, la Société désire »un »mémoire, dans lequel les découvertes de M. Turpin »seront exposées avec clarté, et dans lequel, après un exa»men réitéré, sera demontré ce qu'on doit regarder comme »suffisamment prouvé, ainsi que ce qui demande être con»firmé par des recherches ultérieures? Enfin quelles sont »les applications utiles, auxquelles pourra donner lieu le »résultat de ces recherches?«

(*) P. J. F. Turpin, *Organographie végétale*, *Mémoires du Musum d'Hist. Nat. Tom. XIV., XV., XVI.*

VIII. Comme les expériences d'Arago ont fait voir, que quelques corps, quand ils sont en mouvement rapide, exercent une influence très-remarquable sur l'aimant, la Société désire »une déscription exacte de tous les phéno»mènes qui accompagnent cette action et une explication »de ces phénomènes, fondée sur des expériences?«

Le prix pour une réponse bien satisfaisante à chacune des quêstions, est une médaille d'or de la valeur de 150 florins, et de plus une gratification de 150 florins d'Hollande, quand la réponse en sera jugé digne. Il faut adresser les réponses bien lisiblement écrites en Hollandois, François, Anglois, Latin ou Allemand, mais non en caractères Allemands, affranchies, avec des billets de la manière usitée, à M. van Marum, Secrètaire perpetuel de la Société.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN
VON
J. C. POGGENDORFF.

BAND XIX. STÜCK 2.
R GANZEN FOLGE FÜNFUNDNEUNZIGSTEN BANDES ZWEITES STÜCK.

1830. No. 6.

NEBST EINER KUPFERTAFEL.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

I n h a l t.

Von diesen der Physik und Chemie gewidmeten Annalen, welche mit den von dem verewigten Gren und Gilbert herausgegebenen Zeitschriften eine seit 1790 bestehende ununterbrochene Reihenfolge bilden, erscheinen im Laufe des Jahres zwölf Hefte von der Stärke und Einrichtung des gegenwärtigen.

Der Preis für den ganzen Jahrgang von zwölf Heften oder drei Bänden ist auf 9 Rthlr. 8 gGr. festgesetzt.

Beiträge für die Annalen bittet man entweder an die Verlagshandlung (Joh. Ambros. Barth) in Leipzig oder an den Herausgeber in Berlin zu addressiren.

ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, SECHSTES STÜCK.

I. *Ueber die tägliche Veränderung der magnetischen Kraft und weitere Ausführung der Poissonschen Methode, die Intensität des Erdmagnetismus zu messen;*

von Peter Rieſs und Ludwig Moser.

Der Vorschlag, den Herr Poisson in den Memoiren der Pariser Academie für 1826 gethan, die Intensität des Erdmagnetismus an einem Orte zu bestimmen, oder, wenn auch nicht deren unmittelbaren, doch einen Werth zu erhalten, der einer Gröſse proportional ist, von der man Ursache hat anzunehmen, dieselbe sey zu allen Zeiten und bei jeder Temperatur gleich, hat es einem Zusammentreffen mehrerer hindernden Umstände, die bei der Ausführung in Betracht kommen, zuzuschreiben, daſs er bisher nur ein Vorschlag geblieben. Mindestens ist seit dieser Zeit über eine wirkliche Ausführung desselben nichts bekannt geworden. Von diesen Umständen schien uns die Reduction der Oscillationen aus der endlichen Amplitude in eine unendlich kleine voranzustehen. Diese Reduction hat allerdings keine Schwierigkeit, wenn sie bei einer allein schwingenden Nadel anzubringen ist, und wird nach gleichen Principien, wie die Reduction beim Pendel behandelt; aber nicht nach denselben Formeln.

Und wenn diefs dennoch von einigen Beobachtern geschieht, so nöthigt uns der Fehler, der hieraus entsteht, bei diesem Gegenstande einen Augenblick zu verweilen. Setzt man mit Borda die Anzahl der beobachteten Oscillationen $= n$, dieselbe, wenn die Schwingungen in einem unendlich kleinen Bogen vollbracht worden wären $= n'$, so findet zwischen n und n' die Gleichung statt

$$n' = n\left(1 + \frac{\sin(a^{(o)} + a^{(n)}) \cdot \sin(a^{(o)} - a^{(n)})}{32M(\log\sin a^{(o)} - \log\sin a^{(n)})}\right)$$

wo $a^{(o)}$ die anfängliche Amplitude, $a^{(n)}$ die Endamplitude, M der Modul der logarithmischen Tafeln ist. Dieser Ausdruck gilt für die Pendeloscillationen, die unter kleinen Winkeln beobachtet werden, aber nicht für die Schwingungen der Magnetnadel. Bezeichnet man die nach einander folgenden Elongationen mit $a^{(o)}$ a' a'' etc., so weifs man, dafs diese Winkel in geometrischer Reihe abnehmen, also $\frac{a^{(o)}}{a'} = \frac{a'}{a''} =$ etc. Diesen Verhältnissen der Winkel kann man, wenn $a^{(o)}$ a' etc. klein genug sind, ähnliche ihrer Sinusse substituiren, auf welche Voraussetzung sich die angeführte Borda'sche Formel gründet, die übrigens auch unter einer etwas veränderten Form gebraucht wird. Bei den Schwingungen der Magnetnadel jedoch ist $\frac{a^{(o)}}{a'}$ nicht mehr $\frac{\sin a^{(o)}}{\sin a'}$ gleich, und man würde bei dieser Annahme einen merklichen Fehler im Endresultat begehen. Die Correction der magnetischen Schwingungen mufs vielmehr nach der Hansteen'schen Formel (Pogg. Annal. Band III.) ausgeführt werden, die, wenn auch ihre Berechnung etwas mühsamer, doch die allein anwendbare ist. Die Tabelle, die Clausen in Schumacher's astronom. Nachr. Band V. S. 91. gegeben hat, geht von dem Satze aus, dafs $a = b e^{-rt}$, wo a die Amplitude, b und r Constanten, t die Zeit und e die Grundzahl der hyperbolischen Logarithmen bezeichnet.

Nach Borda ist allerdings $\frac{a_{(0)}}{a_{(n)}} = m^n$ also a von der Form be^{-rn}. Dafs man hier aber für n, oder die Anzahl der Schwingungen, die Zeit die sie gebrauchen, oder t, setze, scheint uns nicht ohne Weiteres erlaubt, mindestens kann man das Nebeneinanbestehen beider Formeln nicht wohl zugeben. — Die Reduction einer allein schwingenden Nadel ist also weiter keiner Schwierigkeit unterworfen, aber desto gröfsere findet man bei der Auflösung der Aufgabe, eine ähnliche Reduction bei einer Nadel anzubringen, die vor einer andern schwingt, zumal, wenn beider Entfernung selbst veränderlich ist. Wir haben in unserm frühern Aufsatze über die Messung des Erdmagnetismus zwar diese Schwierigkeit nicht gelöst, aber den Endgleichungen, die der Berechnung zu Grunde liegen, eine Form gegeben, die die Kenntnifs der Reduction unnöthig macht, und die unmittelbare Anwendung der beobachteten Zeiten erlaubt. Mit dieser Form fiel schon der Theil der Resultate fort, auf welche aufserdem die Poisson'schen Gleichungen führen, und durch die ihre Anwendbarkeit sehr gefährdet wird, der Theil nämlich, welcher für die magnetische Kraft der Erde imaginäre Gröfsen giebt. Wir sind nach dieser Zeit zu noch andern Betrachtungen über den Gegenstand geführt worden, die, wenn eine genaue Messung veranstaltet werden soll, von Wichtigkeit sind, und deren Erwähnung wir somit für nothwendig halten. Sie betreffen vorerst die Variationen der tellurisch-magnetischen Kraft, die während der Beobachtung selbst eintreten, und insofern sie die Werthe der Zeiten $\vartheta, \vartheta_1, \vartheta', \vartheta'$, etc. afficiren, welche die eine Nadel, in verschiedenen Entfernungen von der andern schwingend, braucht, eine Correction derselben nothwendig machen. Die Gröfse dieser Variationen ist an verschiedenen Orten der Erde verschieden, aber, wie wir uns durch eigens angestellte, unten anzuführende Beobachtungen versichert haben, für

unsre Gegend bedeutend genug, um nicht übersehen zu werden. Ist φ die tellurische Kraft, t die Zeit einer Oscillation der Nadel, m ihr Moment der Trägheit, und bezeichnet man $\int \mu x dx$, oder die Summe der Magnetismen der einzelnen Verticalschnitte der Nadel in ihre Entfernungen vom Schwerpunkt multiplicirt, mit h, so hat man bekanntlich $t = \pi \sqrt{\frac{m}{\varphi h}}$. Verändert sich nun φ und wird $p\varphi$, so wird die Zeit einer Oscillation $= \frac{t}{\sqrt{p}}$, wonach der beobachtete Werth von t zu verbessern ist, indem man ihn mit $\sqrt{p}$ multiplicirt. Es fragt sich nun, welchen Einfluſs diese Veränderung von φ auf ϑ, oder auf die Zeit einer Oscillation haben wird, die unter Mitwirkung der zweiten im Meridian liegenden Nadel vollbracht wird. Für die gegenseitige Einwirkung beider Nadeln, deren Entfernung $= r$, hat man den Ausdruck $f \sin \alpha \int\int \frac{\mu \mu_1 x dx dx_1}{(r + x - x_1)^2} = f.\, q.\, \sin \alpha$, wo f eine Constante und zugleich $fq = \pi^2 m \left(\frac{1}{\vartheta^2} - \frac{1}{t^2}\right)$. Es ist klar, daſs fq von einer Aenderung in φ gar nicht afficirt wird, und also $\frac{1}{\vartheta^2} - \frac{1}{t^2}$ eine Gröſse seyn wird, völlig unabhängig von der Intensität der Erde. Aendert sich daher die magnetische Kraft und verwandelt t in $\frac{t}{\sqrt{p}}$, ϑ aber in ϑ' so wird $\frac{1}{\vartheta'^2} - \frac{p}{t^2} = \frac{1}{\vartheta^2} - \frac{1}{t^2}$, woraus $\vartheta^2 = \frac{\vartheta'^2 t^2}{t^2 - (p-1)\vartheta'^2}$. Hiernach sind die beobachteten Werthe der ϑ zu corrigiren, um sie sämmtlich auf irgend einen Werth von φ, etwa den zu Anfang der Beobachtung, den man der Rechnung zu Grunde legen will, zu bringen.

Eine zweite Art von Correction in den Gröſsen t, ϑ etc. etc. macht die Aenderung der Temperatur nothwendig. Zwar ist der Werth von φ, oder den man ei-

gentlich berechnet von $\frac{\varphi}{\sqrt{f}}$ von der Temperatur unabhängig, und es ist z. B. gleichgültig, ob sämmtliche Beobachtungen bei der Temperatur x oder y angestellt werden. Aber auch nur die sämmtlichen. Sollte jedoch wie es in dem mehrstündigen Experiment nicht anders seyn kann, sich die Temperatur während der Beobachtung ändern, so nehmen diese Aenderungen einzelne Correctionen in Anspruch, die man in Rechnung bringen mufs. Der Einflufs der Wärme afficirt die Gröfse k, oder die derselben zu Grunde liegende Funktion μ. Da ferner die Wärme auf beide Nadeln, die schwingende und ruhende, zugleich wirkt, so mufs man hier auch auf die zweite Nadel, und auf den analogen Werth von k Rücksicht nehmen. Ist w der Factor, der wegen der Wärme an k zu bringen ist, so wird dieser von den Dimensionen der Nadel abhängen, und da man aus andern Gründen beide Nadeln gleich zu nehmen hat, auch für die zweite Nadel, und somit für k gelten. Die Correctionen, die t und t_1 mit Rücksicht auf die Wärme verlangen, fallen mit der vorigen, wo φ sich änderte, ganz zusammen, nur dafs man hier statt p den Werth w einsetzen mufs. Anders verhält es sich mit der Verbesserung der beobachteten Zeiten $\vartheta, \vartheta' \vartheta_1$ etc. In der That wird $\iint \frac{\mu \mu_1 x\, dx\, dx^1}{(r+x-x_1)^2}$, nunmehr mit w^2 zu multipliciren seyn, und eben so $\iint \frac{\mu \mu_1 x_1\, dx\, dx_1}{(r+x_1-x)^2}$, daher auch fq und fq_1. Setzt man diesen Werth in die Gleichung zwischen fq, t und ϑ, so ergiebt sich $w^2 fq = \pi^2 m \left(\frac{1}{\vartheta'^2} - \frac{w}{t^2}\right)$. Hieraus findet sich, dafs man für das beobachtete $\vartheta_1{}^2$ setzen mufs $\frac{w^2 \vartheta'^2 t^2}{t^2 - \vartheta'^2 w(1-w)}$. Aehnliches findet sich für die Correction der zweiten Nadel.

Man sieht aus dem Angeführten, dafs es nothwendig

sey, aufser einer genauen Berücksichtigung der Temperatur bei diesen Versuchen auch von Zeit zu Zeit die Veränderung der tellurischen Kraft zu ermitteln, um die in der Zwischenzeit erhaltenen Werthe nach diesen Veränderungen zu corrigiren. Was die Correction wegen der Wärme anbetrifft, so ist es gleichgültig, welche Temperatur man zu Grunde legt, aber man mufs Sorge tragen, nur solche Nadeln anzuwenden, deren Verhalten gegen die Wärme man genau kennt. Ueberhaupt hängt die Sicherheit in der Bestimmung der Endgröfse von der Genauigkeit von t, ϑ etc. ab, und Fehler, die man in der Bestimmung der Entfernung beider Nadeln, oder in den Werthen von r begeht, sind von viel geringerer Bedeutung.

Noch ein Umstand verdient hier hervorgehoben zu werden, nämlich der Fall, wo die angewandten Nadeln nicht symmetrisch magnetisirt sind. Man kann diefs daraus erfahren, dafs man jede der beiden Nadeln vor jedem der beiden Pole der andern schwingen läfst. Schwingt z. B. die eine Nadel für sich allein eine Schwingung in der Zeit t, vor dem freundschaftlichen Pol der andern Nadel in der Zeit ϑ, und vor dem feindschaftlichen Pol derselben Nadel in der Zeit ϑ', so hat man für die entsprechende Kraft der ruhenden Nadel in beiden Lagen.

$$fq = m\pi^2\left(\frac{1}{\vartheta^2} - \frac{1}{t^2}\right)$$

$$-fq = m\pi^2\left(\frac{1}{\vartheta'^2} - \frac{1}{t^2}\right)$$

also für den Fall einer regelmäfsigen Magnetisirung

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\vartheta^2} + \frac{1}{\vartheta'^2}\right) = \frac{1}{t^2}$$

Sollte diese Gleichung nicht erfüllt werden, so hat man in die Gleichungen, woraus fhk berechnet wird, noch Unbekannte mit r, r^3 etc. dividirt einzuführen, weil in solchem Falle die Integrale von der Form $\int \mu x^{2n} dx$ nicht verschwinden.

Es ist übrigens nicht nöthig, die Nadeln mit ihren freundschaftlichen Polen vor einander schwingen zu lassen, nur erhält man, bei der abstofsenden Wirkung der beiden Nadeln, den Werth fhk negativ. Obgleich nun φ der Wurzel aus fhk umgekehrt proportional ist, so darf diefs scheinbar anomale Resultat nicht befremden, in sofern $\varphi = \frac{\pi^2 m \sqrt{f}}{tt_1 \cos i \sqrt{fhk}}$ das Zeichen *minus* von fhk im Nenner also durch dasselbe Zeichen von f im Zähler aufgehoben wird. Da aber eigentlich nicht φ, sondern nur $\frac{\pi^2 m}{tt_1 \cos i \sqrt{fhk}}$ berechnet wird, so mufs man fhk positiv nehmen, um die Wurzel ausziehen zu können.

Für diejenigen, welche sich der Rechnung mit 5 Unbekannten unterziehen wollen, geben wir hier noch die einfachste Gestalt unter der, mit solcher Annahme, fhk gefunden werden kann. Wir bemerken hierbei, dafs auf den Seiten 234 und 235. unsers frühern Aufsatzes durch einen Schreibfehler die Typen von fa, fb etc. fa_1, fb_1 etc. vertauscht worden sind, so dafs man daselbst für fa, fb, immer beziehlich fa_1, fb_1 und umgekehrt zu setzen hat. Da fa fb etc. Unbekannte sind, deren Kenntnifs hier gar nicht interessirt, so hat die angezeigte Verwechselung auf die Berechnung von fhk keinen Einflufs.

Die Bedingungsgleichung ist nunmehr:

$$\left(1-\frac{\vartheta^2}{\vartheta_1{}^2}\right) r^2 fhk + fa_1 + \frac{1}{r^2} fb_1 - \left(\frac{\vartheta^2}{\vartheta_1{}^2}\right) fa - \frac{\vartheta^2}{\vartheta_1{}^2}\frac{1}{r^2} fb$$
$$= \frac{m\pi^2 r^5}{2}\left(\frac{\vartheta^2}{\vartheta_1{}^2}\frac{1}{t^2} - \frac{1}{t_1{}^2}\right)$$
$$ax + y + cz - dy_1 - fz_1 = W.$$

Setzt man:

$$A = (a-a')(d''-d') - (a'-a'')(d'-d)$$
$$B = (c-c')(d''-d') - (c'-c'')(d'-d)$$
$$C = (f'-f)(d''-d') - (f''-f')(d'-d)$$
$$D = (W-W')(d''-d') - (W'-W'')(d'-d)$$

und bezeichnet die Werthe von A, B, C, D, wenn man

in ihnen sämmtliche Typen um 1 und um 2 Striche vermehrt, mit $A'B'C'D'$ und mit $A''B''C''D''$, so wird fhk oder

$$x=\frac{D(C'B''-C''B')+D'(C''B-CB'')+D''(B'C-BC')}{A(C'B''-C''B')+A'(C''B-CB'')+A''(B'C-BC')}$$

Zugleich sind $\frac{D}{A}, \frac{D'}{A'}, \frac{D''}{A''}$ drei von den Werthen, die sich unter Annahme von 3 Unbekannten aus den 5 Gleichungen ergeben, und zwar $\frac{D}{A}$ aus der ersten, zweiten, dritten, $\frac{D'}{A'}$ aus der zweiten, dritten, vierten, und endlich $\frac{D''}{A''}$ aus der dritten, vierten, fünften, der durch 5 Werthe von r und den dazu gehörigen von $\vartheta\,\vartheta^1$ etc. gebildeten Gleichungen.

Nicht allein bei der Ausmittelung der Intensität des Erdmagnetismus nach der oben angegebenen Methode, sondern überhaupt bei allen feinern magnetischen Untersuchungen, tritt die Nothwendigkeit ein, Rücksicht auf die täglichen Aenderungen der magnetischen Kraft zu nehmen. Wenn wir in unsern Arbeiten über den Einfluſs der Temperatur auf den Magnetismus, nur durch eine sehr groſse Zahl von zu allen Tageszeiten angestellten Experimenten die Unsicherheit zu entfernen hofften, die diese Variation ihnen geben muſste, so war dieſs der einzige Weg, der uns damals übrig blieb, weil die beobachteten Veränderungen der magnetischen Kraft von der Temperatur selbst abhängen, und die wirklichen Aenderungen erst mittelst der Wärmecorrection aus ihnen berechnet werden können. Jetzt, da diese Berechnung uns möglich ist, schien es nicht überflüssig, die Variationen des tellurischen Magnetismus zu untersuchen, weil, wie wir glauben, die bisherigen Data zu einer nähern Bestimmung derselben nicht ganz ausreichen. Wir erinnern daran, daſs es nach neuern Arbeiten von Hansteen in Vergleich mit seinen frühern oder mit denen anderer Physi-

ker durchaus zweifelhaft bleibt, ob die magnetische Intensität im Sommer stärker oder schwächer sey, als im Winter. Die Wärmecorrection, die Hansteen später anwandte, hat das Resultat seiner früheren Beobachtungen, dafs das letztere der Fall sey, in das entgegengesetzte verwandelt, und dürfte leicht noch andre gegebene Facta verändern. Wir geben hier eine Zusammenstellung der vorgefundenen, sowohl corrigirten als nicht corrigirten, Angaben der täglichen Variation, wozu wir die Data aus den Arbeiten von Foster, Christie, Kupffer, Hansteen und Reich entnehmen, und fügen ihnen auch ein von uns gefundenes Resultat bei.

I. Rofs u. Foster Port Bowen Mai		II. Christie London Mai		III. Hansteen Christiania Mai		IV. Kupffer Kasan Mai		V. Foster Treurenburghbay Juli		VI. Reich Freyberg Mai		VII. Berlin Mai	
9h *a.m.*	1,00000	8h *a.m.*	1,0014	8h *a.m.*	1,00034	8h *a.m.*	1,00000	7½h *a.m.*	1,0000	7h *a.m.*	1,0000		
11	1,00977	10½	1,0000	10½	1,00000							9h *a.m.*	1,0000
1 *p.m.*	1,02886												
5	1,04941	4 *p.m.*	1,00175	4 *p.m.*	1,00299			5½ *p.m.*	1,01899				
7	1,05173	7½	1,00220	7	1,00294	6 *p.m.*	1,00155	6½	1,00910				
8	1,04802	9½	1,00231	10½	1,00191			9½	1,01430	8 *p.m.*	1,00143	9 *p.m.*	1,00426
Variat. Verhältn.	1,04802		1,00231		1,00299		1,00155		1,01899		1,00143		1,00426

Von den angeführten Intensitäten ist Reihe II. und VII. nach einer direct gefundenen Wärmecorrection verbessert, IV. nach einer aus theoretischen Gründen geschlossenen, VI. ist aus Beobachtungen, die bei fast gleicher Temperatur angestellt worden, berechnet, I., III., V. sind nicht verbessert. Die Resultate in II. sind durch Beobachtungen eigenthümlicher Art und nicht durch die gewöhnliche Methode der horizontalen Schwingungen erhalten. Christie nämlich hat sich der Methode bedient, die Biot vorschlug, um die tägliche Declinationsänderungen zu vergröfsern, indem er diese letzteren durch eine Bestimmung der beweglichen Nadel in 2 Lagen in *O* und *W*, in welchen sie von den beiden angewandten, im Meridian liegenden Magnetstäben gehalten wird, eliminirte. Diese Art der Beobachtung empfiehlt sich durch Bequemlichkeit und geringe Zeit, die sie erfordert, und würde kaum etwas zu wünschen übrig lassen, wenn sie nicht, zur möglichen Ausführung der Rechnung, mehrere nicht motivirte Annahmen mit sich führte. Wir rechnen hierunter hauptsächlich die Berücksichtigung nur eines Punktes in jeder Hälfte der beiden Magnetstäbe und der beweglichen Nadel, so wie die Ermittelung dieses Punktes, und die Annahme einer gleichen Intensität und magnetischen Vertheilung in den ruhenden Magneten.

Die übrigen Beobachtungen betreffen die Oscillationsdauer einer horizontal schwingenden Nadel, und geben daher die mittlere Intensität des Erdmagnetismus während eines kleinern oder gröfsern Zeitraums, der in III. nur etwas über 800″ beträgt, während er in VI. zu 6100″ ausgedehnt ist. Es scheint nicht rathsam, eine so grofse Beobachtungszeit zu wählen, die, wenn die Intensität sich auf ihren Gränzzuständen nur kurze Zeit erhält, den Unterschied zwischen Maximum und Minimum leicht kleiner ergeben kann, als er wirklich ist. Wir finden in der That in der Reihe VI. die kleinste tägliche Aenderung, das Verhältnifs nämlich des Maximums zum Minimum

= 1,00143, eine Zahl, die von der Variation IV. = 1,00155 nicht viel abweicht. Obgleich diese Uebereinstimmung einer einzeln stehenden Beobachtung (VI.) mit dem aus 30 Beobachtungen gezogenen Mittel (IV.) nur zufällig ist und in den übrigen Monaten keineswegs statt findet (in den Monaten October, Januar, Februar giebt VI. das Max. des Morgens, IV. hingegen des Abends), so ist doch die Kleinheit dieser Variationen, und der Umstand, dafs beide Reihen von Beobachtungen an ähnlichen Gambey'schen sehr langen Nadeln angestellt sind, auffallend. — Wir haben daher an der Gambeyschen, von Herrn von Humboldt zur Untersuchung der Declinationsveränderung gebrauchten Nadel, in Gemeinschaft mit Herrn Dove, einige Beobachtungen gemacht, die uns jedoch keine so ungewöhnliche geringe Veränderung zeigten, als die angeführten Beobachtungen ergeben. Das Einstellen des Microscops, welches bei den Schwingungen dieser Nadel, wegen Verrückung des Meridians nothwendig ist, vermieden wir dadurch, dafs wir zu Anfang und zu Ende der Beobachtung das Antreten der Nadel an den Faden des Microscops von jeder Seite bestimmten, und aus den auf diese Weise erhaltenen zwei Beobachtungen das Mittel nahmen, wodurch der Einflufs der veränderten Lage des Meridians auf die Oscillationsdauer eliminirt wurde Diefs Verfahren schien uns sicherer, als das Einstellen des Microscops, wobei der kleinste Fehler bei der langsamen Bewegung der Nadel einen erheblichen Irrthum nach sich ziehen kann. Wir fanden am 9ten Juli 0^h *a. m.* die Zeit von 54 Oscill. $= 959'',8$, um $7^h \frac{1}{2}$ *p. m.* $958'',7$, daraus das Verhältnifs der Intensität des Abends zu der des Morgens = 1,00229, wobei noch zu bemerken ist, dafs die Stunden nicht die günstigsten für die Extreme der täglichen Aenderung waren. Im Allgemeinen scheint uns die Gambey'sche Declinationsnadel zu Intensitätsversuchen nicht geeignet, da die einzelnen Schwingungen noch aufser der Bewegung, die ihnen die Elongation giebt,

von dem Fortrücken des Meridians afficirt werden, dessen Einfluſs auf die beobachtete Zeit beschleunigend oder hemmend seyn kann, ein Nachtheil der durch die hier unnöthige Reduction auf Schwingungen in unendlich kleinen Bogen nicht aufgewogen wird.

Unsere ersten Versuche, die tägliche Aenderung der magnetischen Intensität zu bestimmen, wurden in Schulzendorf, einem zwei Meilen von Berlin entfernten Dorfe, angestellt. Der Schwingungsapparat befand sich auf einem freien Platze auf einem in die Erde gegrabenen Tisch, und war durch ein Zelt vor dem Wetter geschützt. Der Faden des an demselben befestigten Microscops, der mit dem Nullstrich der untern Theilung übereinkam, wurde sehr genau in den magn. Meridian gestellt, eine Vorsicht, die nothwendig wird, wenn man, wie es wünschenswerth seyn könnte, nur die Antritte an derselben Seite des Fadens beobachten will. Die Temperatur der Luft wurde durch ein in dem Apparat stehendes, sehr sensibles Thermometer gemessen. Die angewandte cylindrische Nadel 34‴ lang 0‴,93 dick, war von dem bleibenden Einfluſs der Temperatur befreit, und erhielt die Correction wegen des vorübergehenden Einflusses durch die Formel:

$$J' = J(1 - 0{,}000324(t' - t).d)$$

Tag	Stunde	Dauer von 300 Oscill.	Temperatur	Intensität auf 15° R. reducirt.
May 4.	4h 30 *p. m.*	910″,8	15,°4	1,00000
- -	5 49	911 ,2	15, 6	1—0,000818
- -	6 48	909 ,2	11	1+0,00250
- -	7 55	909 ,6	9, 6	1+0,00099
- -	8 57	910 ,8	8	1—0,00223
- -	10	909 ,2	6, 6	1+0,00086
- -	10 55	911 ,2	5, 8	1—0,003765
- 5.	0 *a. m.*	911 ,2	5	1—0,004015
- -	0 55	910 ,6	4	1—0,003172
- -	2 1	910 ,8	3, 4	1—0,003610
- -	3	912 ,0	2, 8	1—0,006230

Tag		Stunde	Dauer von 300 Oscill.	Temperatur	Intensität auf 15° R. reducirt.
Mai	5.	3ʰ 55 *a. m.*	911″,6	2°,2	1—0,005717
-	-	4 55	911 ,6	2	1—0,005777
-	-	5 57	912 ,4	6 ,6	1—0,006145
-	-	7	913 ,0	11 ,4	1—0,006008
-	-	7 59	913 ,2	13 ,7	1—0,005757
-	-	9	914 ,0	15 ,8	1—0,006871
-	-	9 56	913 ,6	15 ,8	1—0,006000
-	-	10 55	913 ,2	16	1—0,005071
-	-	11 55	913 ,4	16 ,2	1—0,005447
-	-	12 58 *p. m.*	913 ,2	17 ,6	1—0,004593
-	-	2 30	913 ,0	18 ,2	1—0,003978
-	-	6 14	911 ,4	17 ,8	1—0,000597
-	-	7 25	910 ,8	12	1—0,001020
-	6.	8 4 *a. m.*	914 ,4	15 ,3	1—0,007888
-	-	11 55	914 ,2	19 ,2	1—0,006923
-	-	4 *p. m.*	914 ,4	25 ,2	1—0,004932
-	-	7 35	913 ,0	16 ,4	1—0,004515
-	-	9 25	911 ,2	11 ,6	1—0,002017
-	7.	7 56 *a. m.*	913 ,6	14 ,6	1—0,006459
-	-	11 49	914 ,6	21	1—0,006627
-	-	3 43 *p. m.*	913 ,2	18 ,2	1—0,004414
-	-	7 26	911 ,6	12 ,4	1—0,002653
-	8.	7 55 *a. m.*	913 ,2	6 ,8	1—0,007826
-	-	11 51	913 ,8	13	1—0,007300
-	-	7 14 *p. m.*	910 ,8	10	1—0,001620
-	9.	7 22 *a. m.*	913 ,8	7 ,1	1—0,009039
-	-	11 43	913 ,6	11 ,0	1—0,007418
-	-	7 50 *p. m.*	913 ,0	8 ,4	1—0,006853
-	10.	10 40 *a. m.*	915 ,2	4	1—0,013123
-	-	7 *p. m.*	913 ,4	5	1—0,00888
-	11.	11 40 *a. m.*	918 ,8	10	1—0,018877
-	-	7 20 *p. m.*	909 ,8	12 ,4	1+0,001140
-	12.	10 *a. m.*	915 ,2	13 ,7	1—0,010223
-	-	7 48 *p. m.*	911 ,6	11 ,4	1—0,002825
-	13.	9 32 *a. m.*	914 ,7	13	1—0,009256
-	-	8 50 *p. m.*	912 ,2	9 ,6	1—0,004819

Die Intensität hat, wie man aus den stündlichen Beobachtungen am 4ten und 5ten May sieht, einen regelmäſsigen Gang. Sie fällt vom Maximum, welches um 7ʰ 55′ Abends

eintrat, schnell ab, kommt dem Minimum schon um 3 Uhr Morgens sehr nah, erhält sich auf diesem Stande bis um 9 Uhr Morgens, wo sie das wirkliche Minimum erreicht, und steigt dann allmählig zum Maximum auf. Das Mittel aller Beobachtungen vom 4ten May 4^h 30 *p. m.* bis 5ten May 2^h 30′ *p. m.* giebt die Intensität = 1—0,002107, während eine Abend- und Morgen-Beobachtung (7^h 55′ *p. m.* und 7^h 39 *a. m.*) die mittlere Intensität = 1—0,00239 finden läfst. Anomal sind die Beobachtungen am 10ten, 11. und 12. May, und stehen weder mit den vorhergehenden noch mit den folgenden in Uebereinstimmung; sie sind daher von der Berechnung des Mittels ausgeschlossen worden. — Die nun folgenden Beobachtungen wurden an einer andern Nadel in der Stadt im Zimmer angestellt. Um sie mit den aufgeführten vergleichen zu können, wurde diese Nadel im Zimmer, und die früher angewandte im Freien zu einer und derselben Zeit beobachtet, und so das Verhältnifs ihrer Intensitäten gefunden.

Tag		Stunde		Dauer von 150 Oscill.	Temperatur	Intensität auf 15° R. reducirt.
Mai	21.	9^h	11 *a. m.*	898″,4	13°,2	1—0,009098
-	-	2	8 *p. m.*	897 ,0	14	1—0,005365
-	-	9		897 ,0	14	1—0,005365
-	22.	9	7 *a. m.*	898 ,8	14 ,2	1—0,009187
-	-	9	*p. m.*	897 ,2	14 ,8	1—0,005182
-	23.	9	8 *a. m.*	898 ,6	15 ,1	1—0,009121
-	-	10	*p. m.*	897 ,0	15 ,2	1—0,004426
-	24.	9	23 *a. m.*	898 ,6	16 ,2	1—0,007179
-	-	9	37 *p. m.*	896 ,0	16	1—0,001579
-	-	9	56	896	16	1—0,001579
-	25.	9	9 *a. m.*	898 ,4	16 ,6	1—0,006421
-	-	9	37 *p. m.*	897 ,0	16	1—0,003790
-	26.	9	11 *a. m.*	897 ,6	15 ,8	1—0,005280
-	-	9	*a. m.*	896 ,8	14 ,4	1—0,002603
-	27.	9	8 *a. m.*	898 ,0	15 ,2	1—0,006640
-	-	8	42 *p. m.*	896 ,0	15 ,2	1—0,002202
-	-	9		896	15 ,2	1—0,002202

Tag	Stunde	Zeit von 150 Oscill.	Temperatur	Intensität auf 15° R. reducirt.
Mai 28.	9h 20 *a. m.*	898",2	14°,8	1—0,007396
- -	9 40 *p. m.*	896 ,2	14 ,6	1—0,003120
- 29.	9 16 *a. m.*	897 ,4	13 ,8	1—0,006411
- -	5 20 *p. m.*	897 ,2	14	1—0,005809
- -	9	896 ,6	13 ,8	1—0,004637
- 30.	9 12 *a. m.*	898 ,0	13 ,6	1—0,007897
- -	4 30 *p. m.*	896 ,4	14 ,2	1—0,003876
- -	9 8	896 ,0	13 ,8	1—0,003304
- 31.	9 37 *a. m.*	897 ,6	13 ,6	1—0,007012
Juni 1.	9 *a. m.*	897 ,0	14 ,4	1—0,005047
- -	9 *p. m.*	896 ,2	14 ,6	1—0,003120
- 2.	9 25 *a. m.*	899 ,0	15	1—0,009003
- -	11 52	897 ,0	15 ,4	1—0,004263
- -	7 24 *p. m.*	897 ,2	15 ,2	1—0,004874
- 3.	10 *a. m.*	898 ,4	15 ,8	1—0,007050
- -	9 *p. m.*	897 ,4	15 ,8	1—0,004837
- 4.	9 7 *a. m.*	898 ,4	16 ,4	1—0,006579
- -	9 *p. m.*	899 ,4	16 ,4	1—0,008878
- -	11 24	898 ,4	16 ,6	1—0,006421
- 5.	9 *a. m.*	899 ,0	16 ,2	1—0,008062
- -	8 16 *p. m.*	897 ,6	16 ,8	1—0,004492
- 6.	9 17 *a. m.*	899 ,0	17 ,0	1—0,007433
- -	10 *p. m.*	898 ,4	17 ,0	1—0,006107
- 7.	9 5 *a. m.*	898 ,4	16 ,8	1—0,006165
- -	9 *p. m.*	897 ,6	16 ,2	1—0,004965
- 8.	9 2 *a. m.*	899 ,2	17 ,2	1—0,007698
- -	8 *p. m.*	898 ,0	17 ,1	1—0,005146
- 9.	9 27 *a. m.*	899 ,2	16 ,7	1—0,008116
- -	8 1 *p. m.*	898 ,4	17 ,4	1—0,005793
- 10.	9 5 *a. m.*	901 ,2	17 ,1	1—0,012199
- -	9 *p. m.*	897 ,2	17	1—0,003447
- 11.	9 13 *a. m.*	900 ,2	17 ,8	1—0,009449
- -	9 *p. m.*	896 ,6	16 ,2	1—0,002744
- 12.	9 7 *a. m.*	899 ,6	16 ,1	1—0,009235
- -	8 59 *p. m.*	896 ,2	16 ,2	1—0,001854
- 13.	9 18 *a. m.*	899 ,4	15 ,7	1—0,009340
- -	9 *p. m.*	897 ,2	15 ,6	1—0,004555
- 14.	9 10 *a. m.*	898 ,8	15 ,4	1—0,008248
- -	9 7 *p. m.*	897 ,6	15 ,0	1—0,005909

Tag	Stunde	Dauer von 150 Oscill	Temperatur	Intensität auf 15° R. reducirt
Juni 15.	9h 9' a. m.	898",8	14°,8	1—0,008721
- -	9 26 p. m.	898 ,4	15	1—0,007678
- 16.	9 6 a. m.	899 ,6	14 ,6	1—0,010741
- -	9 p. m.	897 ,4	14 ,6	1—0,005785
- 17.	9 12 a. m.	899 ,6	14 ,8	1—0,010483
- -	8 57 p. m.	899 ,0	14 ,6	1—0,009320
- 18.	10 a. m.	896 ,6	14 ,6	1—0,004009
- -	8 p. m.	895 ,2	14 ,0	1—0,001361
- 19.	8 55 a. m.	897 ,2	14 ,6	1—0,005341
- -	11 40	897 ,8	14 ,7	1—0,006591
- -	3 55 p. m.	898 ,4	14 ,9	1—0,007758
- -	7 10	896 ,0	14 ,5	1—0,002754
- 20.	8 55 a. m.	898 ,0	14 ,5	1—0,007192
- -	9 p. m.	896 ,0	13 ,8	1—0,003304
- 21.	9 14 a. m.	898 ,0	13 ,8	1—0,007738
- -	8 6 p. m.	897 ,0	14 ,1	1—0,005286
- -	9 6	896 ,8	14 ,3	1—0,004683
- 22.	9 8 a. m.	897 ,6	14 ,2	1—0,006541
- -	9 13 p. m.	896 ,4	14 ,4	1—0,003714
- 23.	9 10 a. m.	899 ,2	14 ,3	1—0,009989
- -	9 42 p. m.	897 ,0	14 ,4	1—0,005047
- 24.	9 2 a. m.	899 ,4	13 ,9	1—0,010746
- -	0 27 p. m.	899 ,4	14 ,3	1—0,010360
- -	8 52 p. m.	897 ,2	14 ,5	1—0,006064

Diese bis zum Solstitium fortgeführte Tabelle giebt im Juni eine Schwächung der Intensität der magnetischen Kraft mit Verringerung der täglichen Variation, wie folgende Uebersicht zeigt.

Mittlere Intensität

	des Morgens	des Abends	des Tages	Variationsverhältnifs
5. — 13. Mai	1—0,007873	1—0,003164	1—0,005519	1,00426
21. — 29.	1—0,007415	1—0,003656	1—0,005535	
30. Mai 7. Juni	1—0,007138	1—0,004642	1—0,005890	1,00321
8. Jun. 24.	1—0,008530	1—0,004649	1—0,006589	

Das Verhältniſs der täglichen Variation im Mai zu der im Juni ist =1,00104, d. h. die tägliche Aenderung ist im Juni kleiner als im Mai. Dasselbe findet sich aus Hansteen's Beobachtungen, die den Exponent des Verhältnisses = 1,00031 geben, das Umgekehrte aber aus Kupffer's Beobachtungen, bei denen das Verhältniſs =0,999896 ist. Vergleichende Beobachtungen hatten uns gezeigt, daſs der Magnetismus des Hauses schwächend auf die Intensität unserer Nadeln wirkte, und es blieb zu untersuchen, ob derselbe auch Einfluſs auf den berechneten Gang der täglichen Aenderung habe. Wir machten deshalb am 25. Juni gleichzeitige Brobachtungen zweier Nadeln im Hause und im Freien, die uns folgende Intensitäten gaben:

	im Freien	im Hause	Differenz
$11^h 54$ *a. m.*	1—0,007222	1—0,008340	+0,001118
4.54 *p. m.*	1—0,003004	1—0,004657	+0,001654
5.54	1—0,007085	1—0,005211	—0,001874
6.54	1—0,004515	1—0,003625	—0,000890

Die Uebereinstimmung ist genügend, da die Differenzen in *plus* und *minus* innerhalb des Beobachtungsfehlers von 0,4 liegen, der jeder dieser Intensitäten eine Unsicherheit von ungefähr 0,0009 giebt.

Schlieſslich braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daſs das, was wir von der magnetischen Kraft der Erde gesagt haben, nur von der horizontalen Componente derselben zu verstehen ist, und daſs daher die erwiesene Aenderung in der Schwingungsdauer der horizontalen Nadel eben sowohl in Veränderung der Intensität des Erdmagnetismus, als der Inclination ihren Grund haben kann. Fast alle Beobachter des besprochenen Phänomens sind geneigt, letztere als Hauptsache anzusehen, eine Meinung, welche die Analogie der Declinationsänderung für sich hat, deren Richtigkeit aber auf directem Wege zu prüfen

wohl nicht so leicht seyn möchte, und dann auch nur in höhern Breiten geschehen könnte. Unsere im Mai gefundene Variation verlangt allerdings nur eine Aenderung der Inclination von 5 Minuten.

Wenn übrigens Capt. Foster die Schwingungszeiten der horizontalen und der verticalen Nadel mit einander vergleicht, und daraus folgert, dafs die Veränderungen der Intensität denen der Inclination zukommen, so müssen wir gestehen, dafs wir in seinen Beobachtungen Alles, nur keinen Grund zur Unterstützung dieser Behauptung gefunden haben.

II. *Untersuchung einiger neuer Phänomene beim Farbenspiel des Labradors; von Nils Nordenskjöld.*

(Aus den *Kongl. Vet. Acad. Handling.* übers. von Dr. J. Senff)*).

Beim Wiederaufnehmen einer sehr alten Eisengrube bei Ojamo, im Kirchspiele Lojo in Finnland, wurde nach und nach eine Menge Labrador gefunden, der sich vor andern durch einen hohen Grad von Durchscheinenheit und beinahe Farblosigkeit des durchgehenden Lichtes auszeichnete. Da dieser Labrador aufserdem mehr Farben reflectirte, als der gewöhnliche, so liefs ich einige Stücken schleifen, und beobachtete daran die auffallende Erscheinung, dafs das Farbenspiel regelmäfsige Figuren bildete, von vielen sehr klaren und reinen Farben, an Schönheit die weit übertreffend, welche Brewster mit polarisirtem Lichte an mehreren Mineralien hervorrief. Eine nähere

*) Eine vorläufige Nachricht von diesen merkwürdigen Erscheinungen am Labrador erhielten die Leser durch Herrn Dr. Senff bereits im Bd. 93. S. 352. dieser Annal. *P.*

Untersuchung der Farbenerscheinungen dieses Minerals, zeigte verschiedene früher noch nicht beobachtete Phänomene, die ich hier beschreiben will. Wenn dieses noch nicht mit der Ausführlichkeit geschieht, welche die Mannigfaltigkeit der Erscheinung fordert, so glaube ich dennoch, dafs das Wenige, welches ich beobachtete, der Aufmerksamkeit werth sey. Der einzige, der sich vor mir etwas näher mit dem Farbenspiel des Labradors beschäftigt hat, ist Hessel *). Aber er richtete seine Aufmerksamkeit nur auf den gewöhnlichen Labrador, der sich auf keine Weise mit dem vergleichen kann, den ich im Folgenden beschreiben will. Gleichwohl ist es nicht meine Absicht, den Labrador von Ojamo als eine eigene Mineralspecies anzusehen; er liefert nur einen neuen Beweis, dafs die Atome durchsichtiger Körper für die Brechung des Lichtes auf verschiedene Weise geordnet seyn können, ohne dafs man sonst hinsichtlich der Durchgänge und anderen mineralogischen Verhaltens irgend einen Unterschied wahrnehmen könnte.

Dafs der mineralogische Charakter dieses Fossils derselbe ist, wie beim gewöhnlichen Labrador, ersieht man aus Folgendem:

das specifische Gewicht ist =2,692 — 2,696, die Härte =6.

Das Verhalten vor dem Löthrohr ist dem des amerikanischen Labradors ganz gleich, selbst bei der Behandlung mit Nickeloxyd **). Der Durchgänge sind, wie beim Feldspath, drei mit ungleichem Grade von Deutlichkeit. Wenn man den deutlichsten Durchgang *P* nennt, den

*) Kästner's Archiv X. 273.

**) Das Farbenspiel verschwindet durch Glühen; wird aber ein glühendes Stück mit Boraxglas geschmolzen, so kommt das Farbenspiel wieder, und man bemerkt es sehr deutlich in der Kugel, so lange noch ein Stück unaufgelöst ist. Dieses stimmt ganz mit dem amerikanischen überein.

weniger deutlichen M und den undeutlichsten T *), so ist zufolge eines Mittels aus vielen Messungen mit dem Wollaston'schen Goniometer:

$$P - M = 93^\circ 28'$$
$$P - T = 114\ 48$$
$$T - M = 119\ 16$$

ein Verhalten das nur wenig von dem des Labradors im Allgemeinen abweichen möchte. Das Refractions-Vermögen bestimmte ich durch ein Prisma, das aus einem sehr klaren Stücke geschliffen, war $= 1{,}633$.

Eine ungefähre Idee von den auffallenden Farben, welche Stücke eines einfachen Krystalles zeigen, wenn sie parallel dem Durchgange M geschliffen sind, erhält man durch Fig. 1. Taf. I.

Am leichtesten beobachtet man das Farbenspiel, wenn das Mineral auf eine bewegliche Scheibe gelegt ist, so dafs die geschliffe Fläche parallel mit der Scheibe liegt, welche eine horizontale Stellung hat.

Der Beobachter stellt sich zwischen das Instrument und das Fenster, durch welches das Licht einfällt, und dreht die Scheibe um ihre Achse, bis das Farbenspiel sich am deutlichsten zeigt. Die Grenzen, innerhalb welcher das Bild erscheint, sind keineswegs scharf, indessen kann man die Scheibe nicht über 30° nach beiden Seiten drehen, ohne dafs es nicht ganz verschwindet.

Bei näherer Beobachtung eines Stückes, bei dem das Farbenspiel vollständig ist, findet man gewöhnlich einen dunkeln Kern, umgeben von mehreren gefärbten Zonen,

*) Nach den Bestimmungen von Mohs ist der Durchgang

$$M = \bar{P}r + \infty;\ P = \frac{\bar{P}r}{2} \text{ und } T = l\left(\frac{(\bar{P}r + \infty)^3}{2}\right)$$

Der Mangel an Individuen mit äufsern Krystallflächen hat es unmöglich gemacht, diese mit jener Varietät zu vergleichen.

abwechselnd mit dunklem und zunächst der Krystall-Grenze mit einem farblosen Rande umgeben. Das Bild eines so ausgebildeten Krystalles zeigt folgende Ordnung von Farben (Fig. 2. Taf. I.).

a) In der Mitte ein dunkler Kern, zuweilen mit bläulich grünem Schein gefleckt;
b) gelb oder, besonders zur Seite *d*, orange mit roth gemischt;
d) Purpur, nach der Seite *e* in das schönste blau übergehend;
e) gelblich weifs, stark glänzend;
f) farblose Zone;
g) gelblich weifs, stark glänzend;
h) das schönste Blau mit Purpur, nach der Seite *l*;
l) Brandgelb und Orange;
m) farblose Zone, welche das Bild umgiebt, hie und da scheint sie bläulich gefleckt.

Die Richtung, in welcher das Licht auf den Krystall fällt, und dessen Intensität wirken viel auf die Farben-Nüancen der Zonen. So z. B., wenn das Licht sehr schief auf die schillernde Fläche fällt, fallen *e* und *g* stark in's Grasgrüne, während die blaue Farbe in *d* und *h* weniger klar erscheint. Wird der Stein auf der andern Seite so geschliffen, dafs er eine dünne Scheibe bildet, so erscheinen auf dieser dieselben Figuren und Farben, als auf der ersten. Die ungefärbten Zonen bleiben auf beiden Seiten der Scheibe sich gleich. Ist das Stück dick, so können die Figuren in soweit ungleich seyn, dafs z. B. auf der einen Seite ein schiefer Rhombus, auf der andern ein Sechseck erscheint. Diese Ungleichheit beruht, so zu sagen, auf einer gewissen Decreszens während der Krystallbildung; die Analogie läfst sich aber doch nachweisen, wenn man die zusammengehörigen Zonen vergleicht.

Schleift man ein schillerndes Stück parallel mit der

Durchgangsfläche *T*, so dafs die farbigen Zonen abgeschliffen werden, so findet man, dafs in einer gewissen Direction die Stellen, die im Hauptbilde die ungefärbten Zonen seyn sollten, auf dieser Seite mit einem schönen blauen Schein gefärbt sind. Sind die Zonen nicht wohl vertheilt, sondern dicht in einander gemischt, so spielt die ganze abgeschliffene Seite mit einem schönen blauen Schein. Ich habe nicht gefunden, dafs diese Farbe variire, aufser dafs sie ein höheres Blau wird, wenn das Mineral dunkel und undurchsichtig ist. Sobald der Stein nicht vollkommen parallel mit dem Durchgange *M* geschliffen ist, so entsteht in einem und demselben Individuum ein anderes Bild, in entgegengesetzter Lage zum Hauptbilde, von welchem ich Anfangs glaubte, dafs es dem Mineral eigentlich angehöre, weshalb ich ihm den Namen eines Nebenbildes gab; an ungeschliffenen Stücken war es indessen nie sichtbar, und dadurch geleitet, glaubte ich, dafs es nur durch die Reflexion der stark glänzenden Zonen *e* und *g* zwischen der geschliffenen Fläche und dem Durchgange *M* entstehe.

Dieses Bild hat jedoch das Eigenthümliche, dafs die Stellen, die im eigentlichen Bilde dunkel sind, hier mit einem hellen bläulichen Schein gefärbt sind; aber die im Hauptbilde gefärbten Zonen sind dagegen im Nebenbilde dunkel. Die Lage derselben zum Hauptbilde hängt ganz und gar vom Schleifen ab.

Das Mineral hat eine auffallende Neigung Doppel-Krystalle zu bilden. Sehr selten liegt die Hälfte des einen Krystalles um 180° gedreht gegen die Hälfte des anderen, aber gewöhnlich so, dafs die Lamellen beider Krystalle schichtweise auf einander liegen. Diese Verdoppelung geschieht auf zwei Arten: entweder nach der Fläche *M*, oder auch nach der Fläche *P*. Der erste Umstand scheint keinen Einflufs auf das Farbenspiel zu haben, aber auf der Fläche *P* erscheinen einspringende Winkel von ungefähr 173° und 187°. Im letzten Falle

bekommt die Fläche *M* ein welliges oder streifiges Ansehen, und wenn der Stein geschliffen wird, sieht man zwei Bilder, jedes durch ungefärbte Linien querüber den ganzen Stein unterbrochen, die aber im andern Bilde Farbenspiel zeigen. Manchmal sind die Lamellen so dünn, daſs zwei Bilder in verschiedener Richtung zu sehen sind, ohne daſs ungefärbte Streifen mit dem Auge wahrgenommen würden *).

Stellt man das Auge senkrecht gegen die schillernde Fläche des Steins, und scheint das Licht so darauf, daſs das Farbenspiel deutlich wird, so erscheinen nach einer Umdrehung der Scheibe von 180° die Bilder wieder. An einem solchen Doppel-Krystall liegt die Hälfte des einen Krystalls gegen die des Andern um 180° nach der Richtung des Durchganges *P* gedreht; eben hier scheint es, daſs, besonders an der Grenze, die Lamellen der beiden Krystalle schichtweise an einander liegen. Die Winkel und die Reihenfolge der Farben sind bei den zusammengesetzten Krystallen ebenso wie sie von den einfachen oben angegeben sind. Auf dem Durchgange *T* erscheint jedoch nur ein einziges Bild gewöhnlich schön blau.

Die Winkel und die Bedingungen, unter welchen die Bilder erscheinen, zu bestimmen, hat mehr Schwierigkeiten, als man von vornherein denken sollte. Ich bediente mir dazu theils des Wollaston'schen Goniometers, theils eines Instruments, welches ich mir 1818 machen lieſs, um Krystalle mit nicht spiegelnden Flächen zu messen. Anstatt des letzteren kann man aber auch ein Astrolabium,

*) Jedes dieser beiden Bilder kann, wenn der Stein geschliffen ist, sein Nebenbild haben, so daſs das Farbenspiel in vier Directionen erscheint. Die geschliffenen Labradore von Nordamerika zeigen oft diese Art Zwillings-Krystalle; doch habe ich bei dieser Varietät nirgends Nebenbilder finden können, die einzig den Labradoren von Ojamo anzugehören scheinen.

an welchem das Fernrohr abgenommen ist, ganz wohl gebrauchen.

Stellt man den Durchgang, auf welchem das Hauptbild erscheint, parallel mit der Scheibe des Instruments, und das Auge rechtwinklig darauf, so kann man mittelst eines Haarkreuzes die Winkel der Farbenfiguren graphisch messen. Die gewöhnlichste Figur ist ein schiefer Rhombus *ABCD* Fig. 3. Taf. I., an welchem jedoch oft 2 oder alle 4 Ecken abgestumpft sind, so dafs ein Sechseck wie *FGHKLM* entsteht; der deutlichste Durchgang *P* geht parallel mit der Richtung *ac*, so dafs die Ebene *aBDc*, und der Durchgang *P* sich in dieser Richtung *ac* unter einen Winkel von 87° schneiden. Der Durchgang *T* geht parallel *db*, so dafs die Ebene *bdBA*, und der Durchgang sich in *db* unter ungefähr 119°16′ schneiden. Nach einem Mittel aus mehreren Messungen ist

der Winkel $BAC = 84°$

$GFC = GHD = 116°$ *) folglich

$ABD = 96°$ und $FGH = 128°$

Wird der Stein mit dem Lichte einer argand'schen Lampe beleuchtet, so kann man beinahe die Winkel messen, unter welchen die Farbenbilder erscheinen. Man stelle Auge und Lampe beide in eine Ebene, und den Stein mit seiner schillernden Durchgangsfläche perpendikulär darauf, und richte es so ein, dafs man, bei der Beobachtung, sowohl den Winkel, welchen das Licht mit der schillernden Fläche bildet, als auch den, welchen das Auge mit derselben macht, messen kann. Kann die Scheibe, auf welcher der Stein befestigt ist, um ihre Axe parallel mit sich selbst, also auch mit der schillernden Fläche ge-

*) Ich habe Ursache zu glauben, dafs *GFC* und *GHD* nicht vollkommen gleich sind; aber die Ungleichheiten, welche ich gefunden habe, waren so verschieden an verschiedenen Individuen, dafs es nicht möglich war sie näher zu bestimmen. Vermuthlich ist *GHD* um 2—3° gröfser als *GFC*.

dreht werden, so findet man bald, dafs die Linie xmy, in der die Ebene des Auges und des Lichtes die reflectirende Fläche schneidet, und in welcher das Bild in seiner gröfsten Deutlichkeit erscheint, senkrecht auf CD ist.

Sey AB Figur 4 und 5. Tafel I. die Fläche des Steins, wo sie von der Ebene des Auges und Lichts geschnitten wird; Xm der einfallende Lichtstrahl einer argandschen Lampe, die so weit entfernt wird, als es die Deutlichkeit des Farbenspiels erlaubt; Ym der farbig reflectirte Lichtstrahl, den das Auge in Y sieht. Bei einer solchen Einrichtung, dafs man die Winkel XmB und YmB messen konnte, habe ich XmB von 10° zu 10° zunehmen lassen, während ich YmB für jeden Versuch beobachtete. Mifst man einen Krystall, dessen M Fläche geschliffen und so gestellt ist, dafs die Ebene des Auges und Lichts senkrecht auf dieser Fläche und der Linie CD (Fig. 3. Taf. I.) ist, so findet man, dafs, unter welchen Winkel das Licht auch auf AB falle, die Summe der Winkel YmB und XmB immer dieselbe ist. Der Punkt, wo das Bild am deutlichsten ist, bestimmt sich nicht so leicht, dafs nicht eine Abweichung von mehreren Graden in den einzelnen Versuchen entstehen sollte, aber man findet doch, wenn man das Mittel aus mehreren Versuchen nimmt, dafs die Summe bei kleinen Einfallswinkeln dieselbe ist, wie bei grofsen. Geschieht die Messung in irgend einer andern Direction, die nicht senkrecht auf CD (Fig. 3. Taf. I.) ist, so verhält es sich anders, und die Summen werden um so kleiner, je gröfser der Unterschied zwischen dem Einfallswinkel und dem Winkel des Bildes ist.

Sey O der Spiegel eines in L angenommenen Lichtes, so dafs $\angle OmL = \angle YmX$ ist, dann wird der Winkel OmY allezeit derselbe bleiben, wie sich auch $OmL = YmX$ verändern möge. Dieses kann man am leichtesten untersuchen, wenn man mit dem Wollaston'schen Goniometer den Winkel zwischen dem Spiegel des Lichtes und

dem Farbenbilde für verschiedene Stellungen des Auges und Lichtes mifst, wobei der Krystall nach obiger Angabe genau eingestellt seyn mufs. Diesen Winkel, welchen man den bestimmenden nennen kann, habe ich aufs genaueste zu messen gesucht, theils an verschiedenen Individuen, theils unter verschiedenen Winkeln zwischen Auge und Licht, und als Mittel vieler Versuche habe ich ihn gefunden $=32^\circ 46'$ *).

Obgleich die Ungleichsten zwischen einzelnen Ver-

*) Folgende Tabelle zeigt in der ersten Colonne den Versuch an 17 solchen Krystallen; jede Zahl ist das arithmetische Mittel von mehreren Messungen, der leichtern Berechnung wegen in Graden und Hundertheilen derselben ausgedrückt; die zweite Colonne zeigt den Unterschied jeder einzelnen Zahl vom Mittel aller Versuche, und die dritte Colonne das Quadrat dieser Unterschiede:

32,70	0,07	0,0049
36,50	3,73	13,9129
30,50	2,27	5,1529
32,80	0,03	0,0009
31,30	1,47	2,1609
34,30	1,53	2,3409
33,00	0,23	0,0529
29,96	2,81	7,8961
31,00	1,77	3,1329
33,00	0,23	0,0529
32,30	0,47	0,2209
34,60	1,83	3,3489
33,50	0,73	0,5329
32,90	0,13	0,0169
32,80	0,03	0,0009
32,55	0,22	0,0484
33,40	0,63	0,3969
32,77		39,2740
$=32^\circ,46'$		

Wird dieser Versuch berechnet nach der Formel:

$$E'' = 0,6745 \sqrt{\frac{s}{n-1}}$$

(wo s die Summe aller Quadrate der Unterschiede und n die Anzahl der Beobachtungen ist), so wird der wahrscheinliche Fehler jedes einzelnen Versuches $E''=0^\circ,567$ und der wahrscheinliche Fehler des Mittels $=\frac{1^\circ,0567}{\sqrt{17}}=0^\circ,25$ oder nahe zu $\frac{1}{4}^\circ$.

suchen bis zu mehreren Graden reichen, so sehe ich doch diese Bestimmungen als ziemlich genau an.

Angenommen $XmB = x$ und $YmB = y$, und der bestimmende Winkel $OmY = b = 32^\circ{,}46'$, so wird $y = 180^\circ - (x + 2b)$ und folglich $x + y = 180^\circ - 2b = 114^\circ{,}28'$.

Aus dem vorhergehenden findet man, dafs der einfallende und der farbig zurückgeworfene Strahl bei beibehaltener Stellung des Krystalls mit einander verwechselt werden können, so dafs, wenn $x = 10^\circ$, also $y = 104^\circ 28'$, auch wenn $x = 104^\circ 28'$, $y = 10^\circ$ seyn mufs. Directe Versuche sind von $x = 5^\circ$ bis $x = 80^\circ$ gemacht, mit Ausnahme einiger Grade zwischen 50° und 60°, wo keine Beobachtung möglich war, da das Licht vom Auge verdeckt wurde. Aufserhalb dieser Grenzen kann das Farbenspiel nur sehr schwer gesehen werden, und jede Messung war unmöglich. Ein Mittel aus allen directen Messungen von x und y gab $x + y = 115^\circ 36'$, dennoch sehe ich die frühere Bestimmung als genauer an.

Sollte das Farbenspiel durch eine Brechung der Strahlen innerhalb des Krystalles entstehen, so müfste es durch eine daselbst befindliche Durchgangsfläche geschehen; das Brechungsverhältnifs und die Neigung dieser supponirten Durchgangsfläche kann berechnet werden, da man den Winkel zwischen den einfallenden und farbig zurückgeworfenen Strahlen für alle Fälle einer ungleichen Neigung der Krystallfläche kennt. Wenn der einfallende Strahl xd (Fig. 6. Taf. I.), welcher bei d die Fläche AB trifft, in der Richtung dq gebrochen, und innerhalb des Minerals von einer Durchgangsfläche pr bei q reflectirt werden soll, so mufs der Winkel $dqr = pqc$ seyn, dann wird er beim Ausgange in c nach der Richtung cy gebrochen werden. Da man nun den Winkel Acy kennt, für jede Gröfse von xdB, so hat man zu einer Berechnung hinlängliche Data, woraus aber nur hervorgeht, dafs das Brechungsverhältnifs $= 1$ ist, d. h. dafs das Phänomen des Farbenspiels blofs durch die Brechung der Fläche AB

selbst entsteht, wie es bei der Perlmutter der Fall ist *).
Aber es tritt hier der bestimmte Unterschied ein, dafs ein

*) Wenngleich die angeführte Berechnung nur ein negatives Resultat gab, so kann sie doch als ein strenger Beweis angesehen werden, dafs das Farbenspiel nur auf der Oberfläche des Minerals entsteht, so schwer man auch beim Betrachten der Erscheinung die entgegengesetzte Meinung aufgeben mag. Wenn der Lichtstrahl xd unter einen Winkel $xdB=24°28'$ auf die Fläche AB fällt, so spielt er Farben in der Richtung von 90° gegen dieselbe Fläche; wenn aber der einfallende Strahl xd einen Winkel von 57°14′ gegen AB bildet, so spielt er in demselben Winkel Farben, d. h. er reflectirt in sich selbst. Diese beiden Fälle habe ich zur Berechnung benutzt. Fig. 7. Taf. I. stellt den ersten, Fig. 8. Taf. I. den andern Fall vor. Wenn nun das Brechungsverhältnifs gleich a ist, und der

$$\angle ZgB = z$$
$$\angle pgq = u$$
$$\angle Bpr = m$$
$$\angle xdB = x$$
$$\angle pdq = r$$
$$\angle cqp = dqr = n$$

so ist $\cos u = a \cos z$. Nun aber ist $m + u = 90°$, folglich $\sin m = \cos u = a \cos z$ (1) und $\cos u^2 = a^2 \cos z^2 = 1 - \sin u^2$, folglich $\sin u = \sqrt{1 - a^2 \cos z^2} = \cos m$ (2). Ferner ist

$$\cos r = a \cos x, \text{ und da}$$
$$m + n = 90°$$
$$m + r = n$$
$$\overline{2m + r = 90°}, \text{ oder } 2m = 90 - r, \text{ folglich}$$
$$\sin 2m = \cos r = a \cos x = 2 \sin m \cos m.$$

Substituirt man die in (1) und (2) erhaltenen Werthe von $\sin m$ und $\cos m$, so wird $a \cos x = 2 a \cos z \sqrt{1 - a^2 \cos z^2}$ also:

$$a = \frac{\sqrt{1 - \frac{\cos x^2}{4 \cos z^2}}}{\cos z}$$

Nun war $x = 24°28'$ und $z = 57°14'$. Setzt man diese Werthe in die Formeln, so findet man $a = 1$, d. h. es findet gar keine Refraction statt, sondern der Strahl prallt zurück und spielt Farben auf der Fläche AB, so, als wenn diese viele feine Streifen hätte, deren eine Seite gegen AB eben so wie pr geneigt wäre. Da nun $a = 1$, so ist in solchem Falle $\sin m = \cos z$ und m, oder die Neigung von pr zu $AB = 32°46'$. — Es wäre möglich, dafs ein

gewisser Punkt den Lichtstrahl stets mit bestimmter Farbe in bestimmter Richtung zurückwirft, während beim Perlmutter und feingereiften Metallen er in verschiedenen Richtungen und mit verschiedenen Farben spielt. Es ist mir nicht geglückt, die Bedingungen zu bestimmen, unter welchen das Bild auf dem Durchgange *T* vorkommt, theils weil der Durchgang so undeutlich ist, dafs ich kein Stück parallel mit demselben schleifen konnte, theils weil die Lage des Bildes sehr schief ist. Bei den Doppel-Krystallen, deren Lamellen schichtweise nach der Fläche *P* um 180° gedreht an einander liegen, erscheinen zufolge des schon Erwähnten zwei Hauptbilder. Man sieht leicht ein aus dem Vorhergehenden, dafs der Winkel zwischen beiden farbespielenden Strahlen immer derselbe seyn mufs, welchen Winkel auch das Licht mit der schillernden Fläche und dem Auge machen möge, nämlich nahezu gleich dem doppelten bestimmenden Winkel. Da in diesem Falle die Messung so geschehen mufs, dafs die Ebene des Auges und Lichtes den Krystall parallel mit dem Durchgange *P* schneidet, d. h. in der Richtung *ac* (Fig 3. Taf. I.), und nicht in der Richtung *xy*, so müfste dieser Winkel eigentlich etwas anders ausfallen, aber dieser Unterschied liegt innerhalb des Beobachtungsfehlers, und kann durch Versuche nicht bestimmt werden. Man bemerkt nur, dafs das eine Bild rechts, das andere links von der Ebene fällt, in der die Messung geschieht, und die senkrecht auf der Scheibe steht.

Nebenbild entstände durch das Farbenspiel der andern Seite dieser supponirten Streifen; aber das Nebenbild ist so undeutlich, und seine Lage bei verschiedenen Krystallen so verschieden, dafs keine Berechnung möglich ist. Als Resultat mehrerer Versuche fand ich zwar, dafs für das Nebenbild $x+y=259°$ sey, und folglich $m=50,5°$. Ich halte diesen Versuch aber keineswegs für zuverläfsig, da das Nebenbild auf keinem ungeschliffenen Krystall gesehen, noch weniger gemessen werden konnte.

III. *Ueber die Verbindungen des Arseniks mit dem Wasserstoff; von Herrn Soubeiran.*

(Annal. de chim. et de phys. T. XLIII. p. 407.)

Den Hauptgegenstand der vorliegenden Abhandlung bilden die Verbindungen des Arseniks mit Wasserstoff; allein die Versuche, die ich deshalb unternommen, haben mich auf andere Beobachtungen geführt, die, wenn sie auch hiemit nicht in unmittelbarer Beziehung stehen, doch für die Geschichte des Arseniks nicht ohne Interesse sind.

Die Chemiker kennen zwei Arten von Arsenik-Wasserstoff, einen starren und einen gasigen. Der erstere ist kaum untersucht, doch hat seine Starrheit, und ein Versuch der HH. Gay-Lussac und Thénard über die Zersetzung des Arsenikkaliums durch Wasser schon auf die Vermuthung geführt, dafs er sehr viel Arsenik enthalte. Der andere ist bereits von Scheele bemerkt, von Proust und Trommsdorff, besonders aber von Stromeyer näher untersucht worden; auch hat ganz neuerlich Hr. Dumas eine Analyse dieses Gases bekannt gemacht.

Zur Bereitung des Arsenik-Wasserstoffgases sind sehr verschiedenartige Methoden angewandt. Das gewöhnliche Verfahren besteht darin, dafs man eine Legirung von drei Theilen Zinn und einem Theile Arsenik durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Stromeyer wandte gegen 15 Theile Zinn an, und Trommsdorff liefs Schwefelsäure auf ein mechanisches Gemenge von gekörntem Zink und Arsenik wirken.

Gehlen hat gesucht, das Arsenik-Wasserstoffgas durch Einwirkung der Alkali-Hydrate auf metallisches Arsenik zu erhalten, und endlich hat Hr. Sérullas ein wenig bekanntes, obgleich den übrigen vorzuziehendes Mittel vor-

geschlagen, welches darin besteht, dafs man eine Legirung aus Antimon, Arsenik und Kalium, bereitet durch Erhitzen eines Gemenges von Antimon, Arsenikoxyd und Weinstein, mit Wasser zerlegt. Diefs Verfahren giebt ein reineres Gas als die übrigen; doch habe ich selbst in diesem freies Wasserstoffgas eingemengt gefunden.

Meine ersten Versuche hatten den Zweck, eine Bereitungsart aufzufinden, welche das Arsenik-Wasserstoffgas frei von Beimengungen gebe. Ich mufste mich demnach von der chemischen Natur der nach den verschiedenen Methoden bereiteten Gase überzeugen, und ich durfte dabei den Umstand nicht aufser Acht lassen, dafs es möglicherweise aufser den zwei bekannten noch mehrere Verbindungen zwischen Arsenik und Wasserstoff geben könne.

Arsenik-Wasserstoffgas aus Metalllegirungen bereitet.

Die gewöhnliche Legirung von Zinn und Arsenik giebt ein Gemenge von Arsenik-Wasserstoffgas und reinem Wasserstoffgas. Die von Trommsdorff angewandte Legirung giebt mehr Wasserstoffgas, und noch mehr das mechanische Gemenge von Zink und Arsenik, von dem Stromeyer Gebrauch machte. Dagegen liefert die Legirung von Zink und Arsenik vollkommen reines Arsenik-Wasserstoffgas *). Diese Legirung ist leicht zu bereiten, kostet wenig, und entwickelt mit Säuren in gewöhn-

*) Ich habe die Arsenik-Legirungen nicht durch Desoxydation von arseniksauren Salzen bereiten können. Arseniksaures Zink in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, läfst Wasser und Arsenik entweichen. Es bleibt Zinkoxyd zurück, welches bei etwas stärkerer Hitze reducirt worden wäre. Arseniksaures Natron, auf gleiche Weise behandelt, läfst Natronhydrat zurück. Ich versuchte die Reduction mittelst Kohle in einem beschlagenen Tiegel. Das arseniksaure Natron wurde dabei in kohlensaures verwandelt, und arseniksaures Zink liefs kaum einige Spuren Arsenikzink zurück.

gewöhnlicher Temperatur sehr reines Arsenik-Wasserstoffgas in reichlicher Menge. Man bringt in eine irdene Retorte einen Theil Arsenik, und darauf einen Theil gekörnten Zinks, steigert nach und nach die Temperatur, und giebt gegen das Ende der Operation plötzlich ein etwas lebhaftes Feuer, um die Legirung in's Schmelzen zu bringen.

Man erhält hiedurch einen gut geflossenen Klumpen, brüchig, von grauer Farbe und körnigem Gefüge. Schwefelsäure, verdünnt mit drei Theilen Wasser, oder besser noch starke Chlorwasserstoffsäure entwickelt Arsenik-Wasserstoffgas aus ihm. Wenn man die ersten Antheile des Gases davon gehen läſst, um die Luft im Apparate auszutreiben, enthalten die übrigen keine Beimengung und lösen sich vollständig in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Von der Einwirkung der Alkalien auf das Arsenik, als Mittel zur Bereitung des Arsenik-Wasserstoffgases.

Gehlen ist der Erste, welcher sich mit der Wirkung der Alkalien auf das Arsenik bekannt zu machen gesucht hat. Er sah, daſs eine Kalilösung nur bei groſser Concentration auf dieses Metall einwirke, und daſs sich dann reines Wasserstoffgas entwickle. Die stark erhitzte Masse hat eine braune Farbe, und giebt mit Wasser einen schweflichen und arsenikalischen Geruch.

Hr. Gay-Lussac hat diesen Versuch richtig befunden und überdieſs gesehen, daſs sich arseniksaures Kali dabei bildet. Er hält die braune alkalische Masse für ein Gemenge von arseniksaurem Kali und Arsenikkalium, und glaubt, daſs das erzeugte Gas dem ähnlich sey, welches eine Legirung von Zinn und Arsenik liefert.

Ich habe die Versuche von Gehlen wiederholt, und dabei einige noch nicht wahrgenommene Thatsachen beobachtet.

Wenn man die Kali-Arsenik-Masse mit Wasser be-

handelt, und die Flüssigkeit, nachdem sie filtrirt ist, mit Essigsäure sättigt, so fällt sie Silberlösung röthlich gelb. Diefs Resultat läfst sich durch die Annahme erklären, dafs ein Gemenge von arseniger und Arsenik-Säure, oder vielleicht eine unterarsenige Säure entstanden sey.

Ich habe diesen Versuch wiederholt, indefs mit der Vorsicht, die Hitze nicht bis zum Rothglühen zu treiben, und habe das Product untersucht, sobald die Entwickelung von Wasserstoffgas aufhörte. Wasser löste die Masse zum Theil und mit Entwicklung von Arsenik-Wasserstoffgas auf. Die Lösung, nachdem sie etwas angesäuert worden war, wurde von Schwefelwasserstoff gelb gefällt, von schwefelsaurem Kupferoxyd grünlichweifs, und von salpetersaurem Silber rein zeisiggelb; Säuren schieden arsenige Säure ab, ohne dafs sich Arsenik zeigte. Es war also klar, dafs bei einer niederen Temperatur sich nur arsenige Säuren gebildet hatte.

Nachdem ein Theil derselben Masse bis zum Rothglühen erhitzt war, fällte ihre Lösung das salpetersaure Silberoxyd röthlichbraun.

Ich habe die Veränderungen, welche die Temperatur in der Beschaffenheit des Products hervorbringt, sorgfältig untersucht.

Unterhalb der Rothglühhitze bilden sich arsenigsaures Kali und Arsenikkalium; bei dunklem Rothglühen wird der Ueberschufs des Arseniks, welcher als blofse Beimengung zurückblieb, abgeschieden; allein das arsenigsaure Kali ändert seine Natur nicht. Beim Kirschrothglühen wird das arsenigsaure Salz in arseniksaures verwandelt, und zugleich verfliegt eine entsprechende Menge metallischen Arseniks.

Diese Versuche beweisen, dafs das Kalihydrat vom Arsenik zersetzt wird. Der Wasserstoff des Wassers entweicht, und es bildet sich arsenigsaures Kali, während gleichzeitig das Kali und das Arsenik sich in Arsenikka-

lium und eine neue Quantität von arsenigsaurem Kali umwandeln. Bei einer starken Hitze wird das letztere Salz in metallisches Arsenik und arseniksaures Kali zersetzt.

Ich muſs hiebei bemerken, daſs bei diesen Versuchen nichts auf das Daseyn einer der unterphosphorigen Säure entsprechenden Säure des Arseniks schlieſsen läſst.

Hier scheint demnach die chemische Analogie zwischen dem Phosphor und Arsenik mangelhaft zu seyn; vielleicht ist aber auch die Temperatur, bei welcher das Kalihydrat zersetzt wird, schon hinreichend, die unterarsenige Säure zu zerstören.

Die Elemente dieser Säure müssen sich noch leichter trennen, als die der unterphosphorigen Säure, welche sich bekanntlich, unter dem Einflusse der Alkalien, sehr rasch zersetzt.

Natron wirkt wie Kali auf das Arsenik, jedoch beträchtlich schwächer. Die dunkelbraune Masse, welche das Natron giebt, enthält wenig Arseniknatrium; auch erhält man, statt des lebhaften Aufbrausens beim Kali, nur wenige Gasblasen; die gröſste Menge des hiebei erzeugten Gases bleibt im Wasser gelöst.

Barythydrat giebt analoge Resultate, wie das Natronhydrat; seine Zersetzung ist sehr unvollkommen, und es entwickelt sich gleichfalls reines Wasserstoffgas, allein bei starker Hitze entsteht kein arseniksaures Baryt. Der braune Rückstand liefert wenig Gas, und wenn man ihn mit Essigsäure behandelt, und darauf fast gänzlich mit Ammoniak sättigt, giebt salpetersaures Silberoxyd einen zeisiggelben Niederschlag.

Kalkhydrat verhält sich wie Baryt, und liefert wie dieses nur ein arsenigsaures Salz. Magnesiahydrat hat eine ganz ähnliche, aber noch unvollkommenere Wirkung.

Ich habe auch die Wirkung von Aetzbaryt und Aetzkalk auf das Arsenik studirt. Bei meinen ersten Versuchen erhitzte ich diese Oxyde mit dem Metall, allein bald fand ich es vortheilhafter, das Arsenik in Dampf-

gestalt über die zum Rothglühen gebrachten Oxyde zu leiten.

Ich brachte die beiden Körper, in einigem Abstande von einander, in eine Röhre, die an einem Ende ausgezogen war, und am andern Ende in Verbindung stand mit einem Apparat, aus welchem Wasserstoffgas, über eine lange Säule Chlorcalcium hinweggehend, hervorströmte. Nachdem die Luft aus dem Apparate verjagt worden, brachte ich das Oxyd zum Rothglühen, und dann erst erhitzte ich das Arsenik, dessen Dampf durch den Strom des Gases über das Oxyd geführt wurde. Gegen das Ende verstärkte ich das Feuer, um das nicht gebundene Arsenik auszutreiben. Bei diesen Versuchen wird das Baryt schwarz, und es bilden sich arsenigsaures Baryt und Arsenikbaryum. Die Zersetzung ist immer sehr unvollkommen, und nur einzelne Theile des Oxydes unterliegen der zersetzenden Einwirkung des Arseniks. Der Kalk bietet ganz ähnliche Erscheinungen dar. Es ist gut zu bemerken, dafs ich die Oxyde noch heifs von der Calcination anwandte, und dafs das Arsenik frisch sublimirt war und noch seinen ganzen Glanz besafs.

Wendet man sich von den obigen Resultaten zu der Bereitung des Arsenik-Wasserstoffgases, so wird man zu dem Schlusse geführt, dafs diese Bereitungsart wenig Vortheil haben könne. Nur das Kali könnte mit einigem Erfolg angewandt werden, allein sein hoher Preis stellt sich dem entgegen, zumal es wenig Gas liefert, und die Behandlung der kalischen Masse gröfsere Schwierigkeiten darbietet, als die des Arsenikzinks.

Indefs, da möglicherweise das Gas, welches die alkalischen Arseniüre liefern, nicht einerlei wäre mit dem, welches man mit der Legirung von Zink oder Zinn erhält, so habe ich eine Analyse desselben unternommen. Ich habe es beständig mit etwas Luft vermengt gefunden, die aus den Poren der Masse herstammt. Es enthält auch Wasserstoffgas. Hundert Theile des in einem Versuche

erhaltenen Gases enthielten 34,4 fremde Gase, nämlich 15,84 Wasserstoffgas und 18,56 atmosphärische Luft. — Die Bildung des Wasserstoffes kann man vermeiden, wenn man eine stark saure Flüssigkeit statt des Wassers nimmt.

Ich werde sogleich zeigen, dafs das Gas, welches die alkalischen Arseniüre liefern, durchaus identisch ist mit dem, welches die Legirungen von Zink und Zinn geben.

Vom Arsenik-Wasserstoffgase.

Stromeyer hat ein ziemlich ausgedehntes Studium von diesem Gase gemacht, allein da er es nur mit einer sehr starken Beimengung von Wasserstoffgas erhielt, so ist er bisweilen zu Fehlern verleitet worden. Ich habe seine Versuche wiederholt, und auch neue angestellt, die dazu dienen können, die Haupteigenschaften dieses Gases festzustellen.

Das Arsenik-Wasserstoffgas ist farblos, und riecht ganz eigenthümlich. Seine Dichte, aus seiner Zusammensetzung berechnet, ist 4,1828. (2,6946. *P.*)

Die mäfsige Hitze einer Weingeistlampe reicht zu seiner Zersetzung hin. Das Arsenik kleidet mit metallischem Glanz die Innenseite der Glocke aus, und jedes Volumen Arsenik-Wasserstoffgas giebt anderthalb Volumina Wasserstoffgas. Damit die Zersetzung vollständig sey, ist es nöthig, die Flamme der Lampe mit dem Löthrohre zu verstärken.

Vom Sauerstoff wird das Arsenik-Wasserstoffgas, bei höherer Temperatur oder mittelst eines elektrischen Funkens, unter Wärme- und Lichtentwicklung zersetzt. Die Detonation ist stark, und aller Wasserstoff wird verbrannt; allein das Arsenik wird nur dann in arsenige Säure verwandelt, wann der Sauerstoff in Ueberschufs da ist.

Das Chlor zersetzt den Arsenikwasserstoff unter Wärme- und Lichtentwicklung, indem es sich mit sei-

nem Wasserstoff verbindet. Ein Ueberschufs von Chlor macht das Arsenik verschwinden.

Das Jod zersetzt den Arsenikwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur; erwärmt man das Gemenge, auch nur schwach, so ist die Reaction lebhaft, und es bilden sich Jodwasserstoffsäure und Jodarsenik. Nimmt man Wasser zu Hülfe, so wird die Flüssigkeit durch die Bildung derselben Producte augenblicklich entfärbt.

Auch der Schwefel zersetzt den Arsenikwasserstoff. Beobachtet man die Reaction mit Aufmerksamkeit, so sieht man, dafs der Schwefel schmilzt, dafs nach und nach metallisches Arsenik sublimirt, und dafs, bei fortgesetzter Erhitzung, Schwefelarsenik sich bildet; so dafs der Schwefel sich anfänglich des Wasserstoffes bemächtigt, und seine Verbindung mit dem Arsenik nur ein secundäres Phänomen ist.

Der Phosphor bildet bei der Temperatur, bei der er verfliegt, Phosphorarsenik, das in durchsichtigen Tröpfchen erscheint, die hernach erstarren. Die Glocke füllt sich mit einem Phosphor-Wasserstoffgas, welches sich an der Luft nicht von selbst entzündet.

Erhitzt man das Arsenik-Wasserstoffgas mit Zinn, so sieht man, dafs die Gegenwart dieses Metalles die Zersetzung des Gases nur sehr wenig begünstigt. Das Arsenik scheidet sich, so weit es sich wenigstens schätzen läfst, bei derselben Temperatur aus, wie ohne das Zinn; ein Theil desselben bekleidet die Innenseite der Glocke, ein anderer verbindet sich mit dem Zinn. Die Umstände dieser Operation lassen zweifeln, ob wirklich das Zinn eine zersetzende Wirkung auf das Arsenik-Wasserstoffgas ausübe. Vielmehr kann man mit eben so vielem Rechte die Bildung des Arsenikzinns den Arsenikdämpfen zuschreiben, die sich durch blofse Wirkung der Wärme aus dem Arsenik-Wasserstoffgase abgeschieden haben. Bei diesem Versuche entstehen, wie auch Hr. Dumas

gefunden hat, aus jedem Volumen Arsenik-Wasserstoffgas anderthalb Volumina Wasserstoffgas.

Stromeyer hielt das Arsenik-Wasserstoffgas für unlöslich im Wasser. Die aufserordentliche Menge Wasserstoffgas, welche dem von ihm untersuchten Gase beigemengt war, hat offenbar zu diesem Irrthume beigetragen. Das Arsenik-Wasserstoffgas ist wirklich im Wasser löslich, allein das Wasser löst nicht mehr als das Fünftel seines Volumens. Ungeachtet dieser geringen Menge schlägt die Flüssigkeit dennoch eine grofse Zahl von Metalllösungen schwarz nieder.

Erhitzt man das Arsenik-Wasserstoffgas in einer gebogenen Glocke mit reinem und recht wasserfreiem Baryt, so wird derselbe zersetzt; er wird, ohne Lichtentwicklung, schwarz, und reines Wasserstoffgas füllt die Glocke. Einige Portionen des Arsenik-Wasserstoffgases werden indefs durch blofse Wirkung der Wärme zersetzt, und daher werden einige Stellen der Glocke durch einen schwachen Anflug von metallischem Arsenik bekleidet. Die braune Materie, in welche das Baryt verwandelt worden, ist ein Gemenge von Arsenikbaryum und arsenigsaurem Baryt.

Der Kalk ist nicht mächtig genug, das Arsenik-Wasserstoffgas zu zersetzen. Die Hitze allein wirkt auf das Gas, ohne dafs der Kalk irgend etwas zum Resultat beizutragen scheint. Ich habe auch nicht gesehen, dafs der Kalk hiebei seine Farbe veränderte; dagegen wissen wir, dafs er zersetzt wird, wenn ein Strom von Arsenikdämpfen über ihn hinweggeht.

Kali- und Natronhydrat zersetzen das Arsenik-Wasserstoffgas mit der gröfsten Leichtigkeit. Es bildet sich Gas in grofser Menge, weil blofs das Arsenik absorbirt wird, und weil dasselbe auf das Wasser zersetzend einwirkt, arsenigsaures Kali bildet und Wasserstoff entbindet. Eine anhaltende und etwas lebhafte Hitze giebt arseniksaures

Kali und Arsenikkalium, welche Reaction aber erst später eintritt und mit der Zersetzung des Arsenik-Wasserstoffgases nichts zu thun hat. Im aufgelösten Zustande sind die genannten Alkalien durchaus unfähig, das Arsenik-Wasserstoffgas zu zersetzen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Arsenik-Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Der Wasserstoff wird verbrannt (*est brûlé*), und es setzen sich braune Flocken ab, die sich bei gelinder Wärme wieder lösen. Schweflige Säure, mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, wirkt schwierig auf das Gas, und wenn sie drei Theile Wasser enthält, scheint sie es nicht zu zersetzen. Die schweflige Säure kann auch mit Vortheil zur Behandlung des Arsenikzinks angewandt werden.

Von Salpetersäure wird das Arsenik-Wasserstoffgas augenblicklich zersetzt. Läfst man diefs Gas in eine mit concentrirter Salpetersäure gefüllte Glocke treten, so füllt sich der obere Theil der Glocke mit Gas, während die Innenseite derselben sich zu gleicher Zeit mit einem braunen Ueberzug bekleidet. Dieser verschwindet aber in dem Maafse, als er die Säure berührt, ohne dafs es nöthig ist, die Temperatur zu erhöhen. Dieser Versuch steht im vollen Widerspruch mit den Beobachtungen Stromeyer's über dieselbe Reaction. Allein man mufs erwägen, dafs Stromeyer beigemengten Wasserstoff für einen Bestandtheil dieses Gases angesehen hat; diefs hat ihn zu der Meinung verleitet, die Zersetzung finge mit der Oxydation des Arseniks an, während es in der That der Wasserstoff ist, welcher zuerst verbrannt wird.

Die zersetzende Wirkung des Arsenik-Wasserstoffgases auf Salzlösungen steht im Verhältnifs zur negativen Verwandtschaftskraft der Oxyde; es erleidet keine Veränderung durch die Salze der Alkalien und Erden; es fällt nicht die Eisenlösungen. Sehr reducirbare Oxyde werden in den metallischen Zustand zurückgeführt; die

übrigen widerstehen der Zersetzung besser, und wenn sie nur etwas kräftige Basen sind, werden sie vom Arsenikwasserstoff kaum zersetzt. So geht, wenn man dieses Gas durch Lösungen von Mangan-, Zink- oder Zinnsalzen leitet, ein guter Theil unabsorbirt durch die Flüssigkeit. Ich habe einige dieser Zersetzungen mit Sorgfalt untersucht, und dabei gefunden, daſs Silber-, Platin-, Rhodium-, Quecksilber- und Goldoxyd in den metallischen Zustand zurückgeführt werden, unter Bildung von Wasser und arseniger Säure. Die Mehrzahl der andern Metalle wird gleichfalls aus ihren Lösungen niedergeschlagen, allein es wird nur der Wasserstoff dabei oxydirt, da das Arsenik sich mit dem Metall verbunden niederschlägt.

Fast alle Niederschläge, die in Salzlösungen gebildet werden, sind schwarzbraun; die Zinnoxydsalze werden indeſs gelblichbraun gefällt.

Analyse des Arsenik-Wasserstoffgases.

Stromeyer ist der Erste, welcher die Zusammensetzung des Arsenik-Wasserstoffgases zu bestimmen gesucht hat; allein die Resultate, welche er erhielt, sind weit von der Wahrheit entfernt, weil er zu seinen Untersuchungen ein auſserordentlich unreines Gas angewandt hat. Neuerlich hat Hr. Dumas eine Analyse des Arsenik-Wasserstoffgases bekannt gemacht. Er hat den beigemengten Wasserstoff in Rechnung gezogen, und ein Resultat erhalten, welches ich sogleich durch die Analyse des reinen Gases bestätigen werde. Ich würde diese Untersuchungen, nachdem ein so geschickter Chemiker sich mit ihnen beschäftigte, nicht unternommen haben, wenn nicht zur Zeit, als ich diese Arbeit begann, die widersprechenden Versuche über die Phosphor-Wasserstoffgase von Hrn. Dumas einerseits, und Hrn. H. Rose andrerseits einige Zweifel auf die Zusammensetzung des Arsenik-Wasserstoffgases geworfen hätten. Uebrigens werden meine Analysen nicht überflüssig seyn, weil sie beweisen, daſs

das Arsenik-Wasserstoffgas immer dieselbe Zusammensetzung hat, nach welchem Verfahren es auch bereitet seyn mag.

Ich habe gesagt, daſs das Arsenik-Wasserstoffgas, durch Erhitzung für sich allein oder mit Zinn, sein Volumen um die Hälfte vergröſsert. Es folgt daraus natürlich, daſs es anderthalb Volumina Wasserstoffgas enthält.

Zur Auffindung der Menge des Arseniks habe ich mich anfänglich desselben Mittels bedient, welches Herr Dumas beim unreinen Gase anwandte, und bin dadurch zu denselben Resultaten gelangt, wie dieser geschickte Chemiker. Der Versuch zeigt, daſs jedes Volumen Arsenik-Wasserstoffgas zu seiner Verbrennung anderthalb Volumina Sauerstoffgas erfordre; und da die Producte aus Wasser und arseniger Säure bestehen, so folgt, daſs das Arsenik-Wasserstoffgas zusammengesetzt ist aus

1 Vol. oder At. Arsenik }
3 Vol. oder At. Wasserstoff } = 2 Volumina.

Da oft an einigen Stellen im Eudiometer ein metallischer Ueberzug zu bemerken ist, so habe ich zur Bestätigung der obigen Resultate ein Paar Versuche anderer Art angestellt, nämlich schwefelsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd durch Arsenik-Wasserstoffgas zerlegt.

0,6 Grm. Arsenikkupfer, auf nassem Wege bereitet, wurden in Königswasser gelöst. Die Lösung wurde, nach Verdünnung mit Wasser, mit einem groſsen Ueberschuſs von Ammoniak übersättigt, und darauf mit einer hinlänglichen Menge Chlorcalcium versetzt, um alle Arseniksäure als arseniksauren Kalk zu fällen. Aus der filtrirten und mit dem Waschwasser zusammengegossenen Flüssigkeit wurde der Kalk durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Eine neue Waschung gab das Kupferoxyd in Ammoniak und den Ammoniaksalzen aufgelöst. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in etwas kaustischem Ammoniak aufgelöst, wieder abgedampft und roth

geglüht. Das Product war 4,15 und 4,17 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 3,12 und 3,128 Kupfermetall. Das durch die Zerlegung des Arsenik-Wasserstoffgases erzeugte Arsenikkupfer besteht demnach aus:

3 At. Kupfer	55,77
2 At. Arsenik	44,23
	100,00.

Die Reduction des salpetersauren Silbers durch Arsenik-Wasserstoffgas führt zu demselben Resultat. Fällt man die Silberlösung durch einen Ueberschufs des Gases, so bilden sich Wasser, metallisches Silber und arsenige Säure. Verwandelt man diese Säure in arsenigsaures Silberoxyd, und zersetzt dasselbe von neuem durch einen Strom von Arsenik-Wasserstoffgas, so bekommt man eine Gewichtsmenge Silber, die beinahe das Drittel von der ist, welche sich bei der ersten Fällung niederschlug.

Sechs Atome Silber dienten zunächst zur Oxydation der Bestandtheile des Arsenik-Wasserstoffgases, und da sich bei der Reduction des arsenigsauren Silberoxyds zwei Atome Silber ausschieden, so mufs man, zufolge der Zusammensetzung dieses Salzes, schliefsen, dafs die Hälfte des Sauerstoffs vom Silberoxyd, nämlich drei Atome, sich mit sechs Atomen Wasserstoff zur Bildung vom Wasser vereinigten, während die drei übrigen Atome sich mit zwei Atomen Arsenik zu arseniger Säure verbanden.

Diefs bestätigt die bereits gefundene Zusammensetzung für das Arsenik-Wasserstoffgas. Wir können demnach behaupten, dafs dieses Gas gebildet wird von:

1 At. Arsenik	470,38	96,18
3 At. Wasserstoff	18,72	3,82
		100,00.

Vom Wasserstoffarsenik (Arsenikhydrür).

Das Wasserstoffarsenik ist noch wenig untersucht worden. Davy versichert, es erhalten zu haben, als er ein Stück Arsenik zum negativen Pol einer Volta'schen Säule

nahm. Die HH. Gay-Lussac und Thénard haben sich in ihren gemeinschaftlich angestellten physico-chemischen Untersuchungen ebenfalls mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt; allein fortgezogen durch die schöne Reihe von Versuchen, welche sie damals beschäftigte, und welche so kräftig zum Fortschreiten der Chemie beigetragen hat, begnügten sie sich, die Bildung desselben nachzuweisen, ohne ihn einer Analyse zu unterwerfen.

Zufolge der Angaben in chemischen Werken, bildet sich das Wasserstoffarsenik unter ziemlich verschiedenartigen Umständen: wenn ein Stück Arsenik mit dem negativen Draht einer, Wasser zersetzenden, Volta'schen Säule verbunden wird; wenn das Arsenik-Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur durch Luft oder durch lufthaltiges Wasser zersetzt wird; wenn Chlor auf dieses Gas einwirkt; wenn eine Arsenik-Legirung entweder für sich oder unter Mitwirkung einer Säure vom Wasser zersetzt wird. Die von mir angestellten Versuche haben meine Meinung über die Natur des Products, welches aus diesen Reactionen entsteht, auffallend abgeändert.

Ich liefs Chlorgas und Arsenik-Wasserstoffgas gemeinschaftlich in eine Flasche treten. Die Zersetzung geschah unter Wärme- und Lichtentwicklung, und die Wände überzogen sich mit einem braunen Niederschlag, welcher ihnen ein spiegelndes Ansehen gab. Dieser Niederschlag hatte, nachdem er heraus genommen, und durch Waschen von der Chlorwasserstoffsäure befreit worden war, ein metallisches Ansehen, nebst einer braunen Farbe. Die Hitze einer Weingeistflamme trieb metallisches Arsenik aus, wohl erkennbar in allen seinen Eigenschaften. Es blieben kaum einige Spuren jener schwarzen Masse zurück, welche man allemal bei Sublimation eines Arseniks erhält, das lange Zeit an der Luft oder gar in Wasser gelegen hat.

Als ich einen Theil des Niederschlags mit Kupfer-

oxyd erhitzte, bekam ich Arsenikoxyd, ohne daſs ich die geringsten Anzeigen einer Bildung von Wasserdämpfen bemerken konnte.

Der Niederschlag, welcher durch Chlor im Arsenik-Wasserstoffgas gebildet wird, ist demnach metallisches Arsenik und kein Wasserstoffarsenik.

Man könnte glauben, daſs das Chlor dem Arsenik-Wasserstoffgas nur einen Theil seines Wasserstoffs entziehen werde, wenn man die Zersetzung weniger lebhaft, und ohne Entzündung vor sich gehen lasse. Um hierüber in Gewiſsheit zu kommen, wiederholte ich den vorigen Versuch, mit der Abänderung, daſs ich das Chlor zur Zeit in ziemlich kleinen Portionen und stark verdünnt mit einem anderen Gase eintreten lieſs, damit die Reaction ohne Verpuffung und ohne Lichtentwicklung geschehe. Bevor das Chlor mit dem Arsenik-Wasserstoffgas in Berührung kam, ging es demnach durch eine Flasche, in welche gleichzeitig ein sehr rascher Strom von Kohlensäure-Gas eindrang. In Folge dieser Vorkehrung ging die Operation langsam und ruhig von Statten, und dennoch war der Niederschlag wie vorhin metallisches Arsenik.

Der Niederschlag, welcher sich aus Arsenik-Wasserstoffgas in Berührung mit Luft abscheidet, ist eben so wenig Wasserstoffarsenik. Wird er erhitzt, so erhält man metallisches Arsenik in Fülle, und überdieſs eine beträchtliche Menge eines schwarzen, feuerfesten, unzerstörbaren Rückstandes. Stromeyer hält diesen Niederschlag für ein Gemenge von metallischem Arsenik mit Arsenikoxyd, und diese Meinung ist auch die wahrscheinlichste. Ich habe indeſs ihre Richtigkeit durch keinen directen Versuch bestätigen können; es bedarf einer so beträchtlichen Zeit, um sich nur einigermaſsen eine beträchtliche Menge dieses Niederschlags zu verschaffen, und die Versuche, um seine Natur kennen zu lernen, sind an sich so zeitraubend, daſs ich seine wahre Natur

nicht habe ermitteln können. Ich mufs indefs bemerken, dafs er keinen Wasserstoff enthält, denn er giebt bei Erhitzung mit Kupferoxyd nicht die geringste Menge Wasser.

Die Substanz, welche das Arsenikzink bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure hinterläfst, und der Auflösung in Säuren widersteht, ist ebenfalls kein Wasserstoffarsenik, wie man gemeiniglich annimmt.

Ich habe mit Hülfe des sinnreichen und so genauen Apparats der HH. Gay-Lussac und Liebig das Gasvolumen bestimmt, welches eine bekannte Gewichtsmenge Zink im Vergleich mit einer ebenfalls bekannten Gewichtsmenge Arsenikzink liefert. Ich hatte dabei die Absicht, die Zusammensetzung des Wasserstoffarseniks zu bestimmen, und fand dabei in der That, dafs die Gase, welche sich entwickelten, nicht alle den Wasserstoff enthielten, welche das Zink der Legirung gegeben haben würde; allein, als ich den Rückstand untersuchte, konnte ich keine Eigenschaften des Wasserstoffarseniks an ihm entdecken. Er besafs Metallglanz und eine graue Farbe. Mit Kupferoxyd erhitzt, gab er Arsenikoxyd, ohne dafs sich die geringste Spur von Wasser bildete. Verdünnte Chlor-Wasserstoffsäure und Schwefelsäure griffen ihn nicht an. Salpetersäure und Königswasser dagegen lösten ihn auf, und die Lösung enthielt viel Arsenik und Zink.

Bei Erhitzung dieser Substanz bis zum Rothglühen, verflüchtigte sich viel Arsenik, und der Rückstand, welcher seine graue Farbe behalten hatte, wurde nun von Chlor-Wasserstoffsäure angegriffen, mit allen Erscheinungen, welche die Auflösung des Arsenikzinks begleiten.

Diese Versuche scheinen demnach zu beweisen, dafs diese Substanz ein Arsenikzink mit Ueberschufs von Arsenik ist, auf welches verdünnte Säuren keine Einwirkung haben. Die Hitze, indem sie ihm einen Theil des Arseniks entzieht, giebt ihm die Eigenschaft wieder, sich

in Säuren unter Entwickelung von Arsenik-Wasserstoffgas zu lösen.

Die Zinn-Legirung, welche von Säuren nicht gelöst wird, enthält einen Ueberschufs von Arsenik.

Die vorhergehenden Versuche zeigen, dafs die braune Substanz, welche durch Einwirkung der Luft oder des Chlors auf Arsenik-Wasserstoffgas gebildet wird, kein Wasserstoffarsenik ist, und dafs das Arsenikzinn und das Arsenikzink, bei Behandlung mit Säuren, Legirungen mit Ueberschufs von Arsenik zurücklassen.

Es blieb mir also noch die Untersuchung des Wasserstoffarseniks übrig, welches man mit der Säule oder aus Arsenikkalium erhält. Ich habe die Versuche von Davy wiederholt, allein ohne Erfolg. Ein Stück Arsenik mit vollem Metallglanz befestigte ich an das Ende des negativen Drahtes einer Säule, die Wasser zersetzte. Ich konnte keine Spur von Wasserstoffarsenik wahrnehmen. Vielleicht, dafs man diefs negative Resultat der Schwäche der angewandten Säule zuschreiben mufs. Man weifs, dafs Davy zu seinen Versuchen eine Säule von 600 Plattenpaaren benutzte.

Der chocoladenfarbene Niederschlag, welchen das Arsenikkalium bei Behandlung mit Wasser zurückläfst, ist, nach den HH. Gay-Lussac und Thénard, Wasserstoffarsenik. Diese geschickten Chemiker haben sich überzeugt, dafs die Gase, welche sich bei der Zersetzung des Arsenikkaliums durch Wasser erzeugen, nur einen Theil des Wasserstoffs enthalten, welchen das Kalium für sich entwickelt haben würde, und daraus schlossen sie, dafs der chocoladenfarbene Niederschlag auch Wasserstoff enthalte.

Der genannte Versuch hat, wie zu erwarten, seine volle Richtigkeit; allein er lehrt nicht das Verhältnifs der Bestandtheile des festen Wasserstoffarseniks kennen.

Die zur Lösung dieser Aufgabe geeigneten Versuche

bieten ungemeine Schwierigkeiten dar *). Das geringe Atomengewicht des Wasserstoffs läfst nicht hoffen, durch eine directe Analyse zur wahren Zusammensetzung des Wasserstoffarseniks zu gelangen. Die bei chemischen Operationen unvermeidlichen Fehler lassen das wahre Verhältnifs der Bestandtheile unentschieden. Ich schritt deshalb zu einer indirecten Analyse, indem ich die Menge des Arsenik-Wasserstoffgases bestimmte, welches sich bei der Zersetzung des Arsenikkaliums durch Säuren entwickelte. Allein hiebei mufs man sich vor der Oxydation des Kaliums in Acht nehmen, und besonders darauf sehen, was schwer ist, eine homogene Masse bei der Verbindung beider Metalle zu erhalten.

Ich habe bestimmt, wie viel Gas dem Volumen nach ein bekanntes Gewicht Kalium liefern würde. 0,15 Grm. dieses Metalles gaben 80 Volumentheile der graduirten Glocke, die zu allen Versuchen diente.

0,15 Grm. Kali und 0,096 Grm. Arsenik, entsprechend anderthalb Atomen Kalium und einem Atome Arsenik wurden, mit einander legirt.

Diefs wurde in einer kleinen Glasröhre bewerkstelligt, welche an einem Ende zugeschmolzen, und, ein wenig davon entfernt, vor der Lampe ausgezogen war, so dafs sie ein Kölbchen mit sehr engem Halse bildete. In dieses Kölbchen brachte ich das Kalium, zu Stücken geschnitten, und das Arsenik, gröblich gepulvert, aber seinen vollen Metallglanz besitzend. Die einfache Flamme einer Weingeistlampe reichte zum Zusammenschmelzen hin. Nachdem die Legirung zu Stande gekommen, wurde sie

*) Dieser Schwierigkeiten wegen, beschränkte sich auch G. Magnus bei den im Bde. 93. S. 526. mitgetheilten Versuchen nur darauf, das Daseyn des Wasserstoffs in dem festen Wasserstoffarsenik nachzuweisen, da dasselbe wegen der bisher verkannten Natur des sogenannten Tellurhydrürs, das seiner Zeit so viel Aufsehen machte, einigermafsen zweifelhaft geworden war *P.*

sie in die graduirte Glocke gebracht, die mit Quecksilber gefüllt war, auf welchem eine Schicht rauchende, mit gleichem Theile Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure schwamm.

Das Gas wurde gemessen, und dann eine Portion desselben in einer graduirten Röhre, mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd geschüttelt, um die verhältnifsmäfsige Mengen vom Wasserstoff und Arsenik-Wasserstoffgas zu bestimmen.

Diese Versuche gaben anfangs die widersprechendsten Resultate. Es sind bei dieser Operation zweierlei Fehler möglich. Der eine liegt in der Oxydation des Kaliums, welche die Menge des Wasserstoffs verringern kann. Vor diesem Fehler schützte ich mich durch Anwendung so kleiner Gefäfse, dafs die in ihnen enthaltene Luft keinen merklichen Einflufs auf die Resultate haben konnte.

Der zweite Fehler beruht auf der Schwierigkeit, eine homogene Verbindung von Arsenik und Kalium zu erhalten. Eine jede Portion Arsenik, die der Vereinigung entgeht, wird in der Rechnung den Bestandtheilen des Wasserstoffarseniks beigezählt, und macht, dafs man das wahre Verhältnifs der Bestandtheile desselben verkennt.

Diesem Uebelstande habe ich zum grofsen Theil dadurch abgeholfen, dafs ich die, nach der ersten Einwirkung des Feuers gebildete arsenikalische Masse auf einige Augenblicke zum Rothglühen brachte. Es entstand dann eine homogenere Verbindung. Indefs bleibt die Operation immer sehr widerspänstig, und wie sorgfältig man auch verfährt, so entzieht sich doch oft ein Theil des Arseniks der Verbindung. Jedoch gelangt man durch Vervielfältigung der Versuche zu einem genauen Resultate.

Da ich keinen Grund zu der Vermuthung hatte, dafs die Fehler von der Manipulation, die so einfach ist, herrührten, so glaubte ich als ungenau die Versuche verwer-

fen zu müssen, welche mir für die Zusammensetzung des Wasserarseniks kein Maximum von Wasserstoff gaben. Indem ich dieses Maximum als den Ausdruck der Wahrheit betrachtete, irrte ich um so weniger, als die Fehler, welche etwa durch die Operation herbeigeführt wurden, nothwendig die Menge des Wasserstoffgases verringern mufsten.

Ich werde einige der Resultate anführen, und glaube dabei erinnern zu müssen, dafs die angewandte Legirung aus anderthalb Atomen Kalium und einem Atome Arsenik bestand, dafs das Kalium für sich allein 80 Volumina Wasserstoffgas gegeben haben würde, und dafs folglich jede Quantität zersetzter Legirung 40 Volume oder Atome Kalium und 26,6 Volume oder Atome Arsenik vorstellt.

Erhaltnes Gas		Wasserstoff		Arsenik-Wasserstoffgas		Wasserstoff		Arsenik		Wasserstoffarsenik: Wasserstoff		Wasserstoffarsenik: Arsenik
50	=	10	+	40	=	70	+	20	=	10	+	6,66
48	=	9,60	+	38,40	=	67,2	+	19,2	=	12,80	+	6,46
48	=	7,2	+	40,8	=	68,4	+	20,4	=	11,60	+	6,26
49	=	9,5	+	39,5	=	68,25	+	19,25	=	11,75	+	7,4
50	=	9,5	+	39,3	=	68,75	+	19,75	=	11,25	+	6,91

Diese Resultate beweisen, dafs das Wasserstoffarsenik besteht aus:

Wasserstoff	2 Vol. = 2 At.	12,48	2,584
Arsenik	1 Vol. = 1 At.	470,38	97,416
			100,000.

Das Wasserstoffarsenik ist demnach darin vom Arsenikwasserstoff verschieden, dafs es in dem Verhältnifs 2 : 3 weniger Wasserstoff enthält, wie letzterer.

Aus den in dieser Abhandlung aufgezählten Versuchen schliefse ich:

1) Dafs man, bei gegenwärtigem Zustande der Wissenschaft, nur zwei Verbindungen von Arsenik und Was-

serstoff kennt. Die eine ist starr, und besteht aus einem Atome Arsenik und zwei Atomen Wasserstoff; die andere ist gasig, und ihre Bestandtheile sind ein Atom Arsenik und drei Atome Wasserstoff, verdichtet von vier Voluminibus zu zwei.

2) Daſs das Arsenik-Wasserstoffgas stets von einerlei Zusammensetzung ist, ungeachtet des beigemengten Wasserstoffgases, und nach welchem Verfahren man es auch bereitet haben mag.

3) Daſs die Behandlung des durch Zusammenschmelzen erhaltenen Arsenikzinks das sicherste und bequemste Mittel zur Bereitung von reinem Arsenik-Wasserstoffgas ist.

4) Daſs die Alkalien, vorzüglich ihre Hydrate, durch das Arsenik, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Arsenik-Metalle und arseniksaure oder arsenigsaure Salze verwandelt werden.

5) Daſs der Niederschlag, welcher sich bei langsamer Einwirkung der Luft oder der des Chlors auf Arsenik-Wasserstoffgas bildet, nicht, wie man geglaubt hat, Wasserstoffarsenik ist, sondern metallisches Arsenik.

6) Daſs Arsenikzinn und Arsenikzink bei Behandlung mit Säuren kein Wasserstoffarsenik bilden, sondern als Rückstand eine in Säuren unlösliche Legirung mit Ueberschuſs von Arsenik hinterlassen.

IV. *Untersuchung einiger Arten Titaneisen;* *von C. G. Mosander.*

(Aus den *Konigl. Vetensk. Acad. Handl. f.* 1829. *p.* 220.).

Schon vor längerer Zeit unternahm ich eine Analyse des sogenannten Ilmenits, und fand dabei, was auf anderm Wege auch bereits G. Rose gefunden hatte, daſs dieses

Mineral eine Art Titaneisen ist. Das Resultat der Analyse führte indefs zu keiner bestimmten Formel für die Zusammensetzung des Minerals, und eben so erging es mir bei einer späteren Analyse mit zwei anderen Titaneisen-Arten. Ich unternahm nun eine Untersuchung, um den Sauerstoffgehalt der Titansäure zu ermitteln, welcher, wie aus den kurz zuvor von Dumas angestellten Versuchen hervorzugehen schien, bis dahin noch fehlerhaft angenommen war. Unterdefs stellte H. Rose zu gleichem Zwecke Versuche an, wobei er 39,71 Proc. Sauerstoff in der Titansäure fand *). Obgleich diefs Resultat nicht ganz mit dem meinigen übereinstimmt, so glaube ich doch, dafs Rose's Versuche mehr Berücksichtigung verdienen, zumal es mir noch nicht geglückt ist, die Ursache des Unterschiedes zwischen unseren Ergebnissen aufzufinden **). Deshalb werde ich mich bei Berechnung der drei von mir analysirten Arten Titaneisen des von ihm angegebenen Sauerstoffgehalts der Titansäure bedienen.

Um nicht durch Beschreibung jeder einzelnen Analyse unnöthigerweise zu ermüden, werde ich den Gang derselben nur im Allgemeinen angeben.

Bei Untersuchung der Mineralien, welche beide Oxyde des Eisens enthalten, ist es schwierig, das Verhältnifs derselben zu einander in dem Minerale mit Sicherheit zu bestimmen. In dem vorliegenden Falle glaube ich den Zweck durch eine leichte Methode so ziemlich erreicht zu haben. Um den Sauerstoffgehalt des Eisens zu bestimmen, wog ich von dem geschlämmten und über Chlorcalcium getrockneten Minerale eine Portion ab, brachte sie in eine Porzellanröhre, und glühte sie in einem Strom von trocknem und reinem Wasserstoffgas, so lange als noch Was-

*) Diese Annal. Bd. 91. S. 145.

**) Nach meinen Versuchen sind in 100 Th. Titansäure an Sauerstoff enthalten: 40,81; 40,82; 40,61; 40,18; 40,107; 40,05; 40,78; 40,66; 39,83. Die Resultate stehen in der Ordnung, wie sie erhalten wurden.

ser gebildet wurde, was leicht in einer der Porzellanröhre angesetzten Glasröhre gesehen werden konnte, wo sich die dem Wasserstoffgase mitfolgenden Wasserdämpfe niederschlugen. Das Glühen wurde noch eine halbe Stunde länger fortgesetzt, als schon kein Wasser mehr bemerkt wurde. Zu dem Versuch wären $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden erforderlich. Das Mineral wurde in einer Porzellankapsel in die Röhre gelegt; wendet man dazu ein Platinblech an, so verbindet sich eine kleine Portion Eisen mit dem Platin. Der Gewichtsverlust der Probe zeigt die Menge des fortgegangenen Sauerstoffs. Der Rückstand, welchen man im Wasserstoffgas hatte erkalten gelassen, war etwas zusammen gesintert, hatte ein eisengraues, nicht glänzendes Ansehen. Nachdem er gewogen worden, wurde er mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sich das Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöste. Die letzte Portion des Eisens mufste mit einer stärkeren Salzsäure, bei Digestion in der Wärme, ausgezogen werden, weil die Gegenwart der Titansäure den Zutritt der Säure zu dem Eisen erschwerte. Die Titansäure blieb ungelöst.

Die Lösung in Salzsäure, welche aufser dem Eisen auch andere Stoffe enthielt, wurde darauf mit Salpetersäure behandelt, und das Eisenoxyd, unter den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln, mit bernsteinsaurem Ammoniak daraus niedergeschlagen. Aus dem Gewicht des erhaltenen Eisenoxyds wurde das des Eisens bestimmt, und da das Gewicht des Sauerstoffs schon bekannt war, so konnte hieraus leicht gefunden werden, wie viel Oxyd und Oxydul im Minerale enthalten sey.

Die Lösung, aus welcher das Eisenoxyd gefällt worden, wurde darauf zur Trockne verdunstet, und der Rückstand, nachdem aus ihm die Ammoniaksalze durch Glühen vertrieben waren, mit Salzsäure behandelt, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak in Ueberschufs gesättigt. Bei einem Versuch wurde mit Ammoniak ein un-

bedeutender Niederschlag erhalten, welcher, vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz untersucht, sich als ein Gemenge von Ceroxyd und Yttererde erwies.

Darauf wurde das Mangan mit Hydrothion-Ammoniak ausgefällt, und der Niederschlag auf die gewöhnliche Weise behandelt.

Die filtrirte Lösung wurde sodann mit oxalsaurem Ammoniak geprüft, der oxalsaure Kalk abgeschieden und in kohlensauren verwandelt.

Die rückständige Flüssigkeit verdunstete man zur Trockne, und trieb die Ammoniaksalze durch Erhitzung aus, worauf der Rückstand, mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdunstet, und gelinde geglüht wurde. Das dann Erhaltene war immer reine schwefelsaure Talkerde.

Als die Lösung, aus der das Eisenoxyd gefällt worden, zur Trockne verdunstet und geglüht wurde, erhielt man zuweilen eine geringe Menge eines in Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Diefs war meistentheils ein wenig Titansäure und Kieselsäure. Die Menge hievon betrug indefs niemals mehr als ein Procent vom Gewicht des Minerals. Bei einem Versuch bestand der Rückstand gröfstentheils aus Zinnoxyd.

Die von der Salzsäure ungelöste Titansäure war niemals rein. Sie hatte ein mehr oder weniger bleigraues Ansehen. Nach dem Trocknen an offner Luft geglüht wurde sie mehr oder weniger rostgelb, und verlor dabei $\frac{3}{8}$ bis $\frac{5}{8}$ Proc. ihres Gewichts. Die graue Farbe rührte also von einer kleinen Portion Kohle her.

Die Titansäure wurde darauf in einem Gemenge von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser aufgelöst, was zuweilen mit Leichtigkeit geschah, zuweilen aber ein wiederholtes Kochen mit Schwefelsäure erforderte. Das, was die Schwefelsäure ungelöst liefs, war reine Kieselerde.

Die saure Auflösung wurde zur Verjagung des gröfseren Theils der in Ueberschufs hinzugesetzten Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde in Wasser ge-

löst, und die saure Flüssigkeit mit Hydrothion-Ammoniak geprüft, wobei, in einem Versuch, eine höchst geringe Menge Schwefelzinn erhalten wurde.

Darauf wurde Weinsäure hinzugesetzt, das Gemenge mit Ammoniak übersättigt, und nun Eisen und Mangan mit Hydrothion-Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde auf gewöhnliche Weise behandelt. Der Eisenoxydgehalt der Titanerde war immer unbedeutend; er überstieg nicht 1 Proc. vom Gewicht der Säure. Bei solchem Titaneisen, welches Mangan enthielt, wurde dagegen immer ein groſser Theil Manganoxyd in der Titansäure gefunden.

Die Auflösung wurde darauf zur Trockne verdunstet, und, nachdem man durch Glühen die Ammoniaksalze ausgetrieben und die Weinsäure zerstört worden, die rückständige Titansäure schwach, aber lange, mit Salpeter geglüht, die Masse mit Wasser behandelt, die Titansäure abfiltrirt, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet und darauf mit Ammoniak niedergeschlagen, wodurch Chromxydul erhalten wurde. Die Titansäure war gewöhnlich etwas roth, vermuthlich von einer Spur Mangan.

Bei einem Versuche blieb, nach mehrmaligem Auskochen mit Schwefelsäure, ein nicht unbedeutender Theil ungelöst zurück. Dieser wurde mit einer Lösung von kaustischem Kali gekocht, in der Absicht, dadurch die Kieselerde auszuziehen, und dann den Rückstand zu untersuchen. Hiebei schwoll das Pulver anfänglich auf, und alsdann löste sich ein Theil davon. Die Kalilauge wurde darauf zur Trockne verdunstet, bis zum gelinden Glühen erhitzt, und die Masse darauf mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit von dem Ungelösten abfiltrirt, und das Durchgegangene mit Salpetersäure gesättigt. Als die Flüssigkeit nahe gesättigt war, entstand ein geringer weiſser Niederschlag, welcher sich in einem hinzugesetzten Ueberschuſs von Salpetersäure nicht völlig auflöste. Die saure

Flüssigkeit wurde mit Hydrothion-Ammoniak versetzt, wodurch ein schmutzig gelber Niederschlag entstand, welcher bei Untersuchung sich als Schwefelzinn ergab.

Als die rückständige Lösung mit Ammoniak gesättigt wurde, fiel eine Portion Titansäure nieder. Die Lösung wurde darauf sauer gemacht und zur Trockne verdunstet, wodurch ein wenig Kieselerde erhalten wurde.

Das von der Kalilauge Ungelöste wurde mit Schwefelsäure behandelt, welche etwas Titansäure aufnahm; der Rückstand war Zinnoxyd.

Das Zinnoxyd wurde blofs in dem nicht magnetischen Titaneisen von Arendal angetroffen.

Das Gewicht der Titansäure wurde erhalten, indem man von der unreinen Titansäure das Gewicht der darin befindlichen fremden Stoffe abzog, wobei das in der geglühten Säure gefundene Mangan als Manganoxyd-Oxydul, und das Eisen als Eisenoxyd angenommen wurde. Dagegen sind diese kleine Quantitäten von Mangan und Eisen in der Analyse als Oxydul aufgeführt, weil es nicht glaublich ist, dafs das Wasserstoffgas eine Portion Oxyd unreducirt zurückgelassen haben sollte. Auch ist der Sauerstoffverlust bei dem Reductionsversuch in der Annahme berechnet, dafs er nur von der Reduction der Eisenoxyde zu Metall herrühre, weil es nicht wohl glaublich ist, dafs das Manganoxyd sich durch Wasserstoffgas zum regulinischen Zustand reducirt haben sollte; auch kann es gleichgültig seyn, ob das Mangan als Oxyd oder als Oxydul im Minerale gefunden wurde, weil im ersten Falle die Menge des Eisenoxyduls natürlicherweise vermehrt werden müfste, in demselben Verhältnisse als man annähme, dafs ein Theil des Sauerstoffverlustes beim Versuche von der Reduction des Manganoxyds zum Oxydul herrührte.

Das Mangan kommt übrigens nur im Ilmenit in merklicher Quantität, vor.

Zusammensetzung des Ilmenits.

Die äufseren Kennzeichen des Ilmenits sind aus G. Rose's Abhandlung hinlänglich bekannt *). Zur Analyse wurden Bruchstücke von gröfsern Krystallen angewandt. Die Analyse zweier verschiedenen Stücke gaben folgende Resultate:

	(0,701 Grm. verloren beim Glühen in Wsserstoffgas 0,0835 =100:11,91).		(1,191 Grm. verloren beim Glühen in Wasserstoffgas 0,137 =100:11,5).	
	In 100 Theilen	Sauerstoffgehalt.		Sauerstoffgehalt.
Titansäure	46,92	18,63	46,67	18,52
Eisenoxyd	10,74	3,29	11,71	3,59
Eisenoxydul	37,86	8,62	35,37	8,05
Manganoxydul	2,73	0,60	2,39	0,54
Talkerde	1,14	0,44	0,60	0,23
Kalk			0,25	0,07
Chromoxydul			0,38	
Kieselerde			2,80	
	99,39		100,17.	

Zusammensetzung der Titaneisen-Krystalle von Arendal in Norwegen.

Diese Krystalle kommen eingesprengt im derben Granat von Arendal vor. Sie sind klein, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Linien lang, meist eingewachsen, selten ganz. Sie lassen sich durch einen Hammerschlag mit Leichtigkeit von der Granatmasse absondern. Vor dem Löthrohr verhalten sie sich wie Titaneisen im Allgemeinen. Einige sind magnetisch, andere nicht. Gewöhnlich werden sie von Magneten an einer Stelle angezogen, an einer anderen nicht. Ehe ich wufste, dafs sie nicht alle magnetisch sind, machte ich eine Analyse von einer ohne Auswahl genommenen

*) Poggendorf's Annalen Bd. IX. S. 286.

Quantität. Späterhin analysirte ich die magnetischen und die unmagnetischen besonders.

Das spec. Gew. der magnetischen war bei 14° C. =4,745.

Das spec. Gew. der unmagnetischen, ebenfalls bei 14° C. =4,488.

Es ist wohl unnöthig zu bemerken, daſs nur solche Krystalle zur Analyse genommen wurden, die äuſserlich ganz frei von fremden Stoffen waren.

Die Analyse gab auf 100 Theile:

	Gemischte Krystalle. (1,0275 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,2137=100:20,8)	Sauerstoffgehalt.	Unmagnetische Krystalle. (0,9008 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,1895=100:21,035)	Sauerstoffgehalt.	Magnetische Krystalle. (0,9332 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,1987=100:21,292)	Sauerstoffgehalt.
Titansäure	24,19	9,61	23,59	9,37	20,41	8,11
Zinnoxyd					3,64	0,78
Eisenoxyd	53,01	16,26	58,51	17,94	55,23	16,94
Eisenoxydul	19,91	4,54	13,90	3,16	19,48	4,44
Talkerde	0,68	0,26	1,10	0,43	0,73	0,28
Kalk	0,33	0,09	0,86	0,44	0,32	0,09
Chromoxydul			0,44			
Kieselerde	1,17		1,88		0,80	
	99,29		100,28		100,61.	

Zusammensetzung des Titaneisens von Egersund.

Es kommt in derben Stücken vor und enthält Quarzkörner eingesprengt. Es zerfällt leicht unter dem Hammer. Die Bruchfläche ist in einer Richtung uneben, metallglänzend, in anderer schiefrig, die Oberfläche spiegelglänzend, auch matt, eisengrau, selten überzogen mit einem weiſsgrauen Anflug. Ritzt Apatit, fast Feldspath. Hie und da magnetisch. Pulver schwarzgrau, zuweilen vom Magneten angezogen. Specifisches Gewicht, bei 21° C. =4,787.

Vor dem Löthrohr rundet es sich an den Kanten ab; im Uebrigen verhält es sich wie Titaneisen im Allgemeinen.

Die Analyse, an drei verschiedenen Stufen angestellt, gab auf 100 Theile:

	(0,911 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,137=100:15,04)	Sauerstoff-gehalt.	(0,6054 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,0829=100:13,69)	Sauerstoff-gehalt.	(0,6864 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,1=100:14,57)	Sauerstoff-gehalt.
Titansäure	39,04	15,50	42,57	16,90	41,08	16,30
Eisenoxyd	29,16	8,95	23,21	7,12	25,93	7,95
Eisenoxydul	27,23	6,20	29,27	6,27	29,04	6,62
Manganoxydul	0,21	0,05				
Talkerde	2,30	0,89	1,22	0,47	1,94	0,75
Kalk	0,96	0,27	0,50	0,14	0,49	0,14
Ceroxyd und Yttererde					0,58	
Chromoxydul	0,12		0,33			
Kieselerde	0,31		1,65		0,07	
	99,33		98,75		99,13.	

Wenn man aus diesen Analysen *) eine Formel für die Zusammensetzung der zerlegten Titaneisenarten aufzufinden sucht, kann man schicklicherweise kein anderes Resultat daraus herleiten, als dafs sie aus $\dot{F}e\,\ddot{T}i$ bestehen, gemengt mit $\dot{M}n$, $\dot{M}g$, $\dot{C}a\,\ddot{T}i$ und Eisenoxyd. Vielleicht findet man es anstöfsig, einen so grofsen Theil Eisenoxyd als zusammenkrystallisirt mit $\dot{F}e\,\ddot{T}i$ anzunehmen; allein wenn man sich erinnert, dafs sowohl der Ilmenit wie das Titaneisen von Arendal, nach G. Rose's Versuchen, dieselbe Krystallform wie das Eisenoxyd haben,

*) In dem Verhältnisse zwischen Eisenoxyd und Eisenoxydul weichen diese Analysen von denen, welche früher H. Rose anstellte (Dies. Ann. Bd. 91. S. 276.), bedeutend ab; in der Menge des Eisens stimmen sie jedoch sehr nahe überein. *P.*

so kann man wohl nicht mit Grund ermangeln, diese Meinung anzunehmen.

Diese Isomorphie zwischen $\dot{Fe}\ddot{Ti}$ und $\dddot{Fe}$ hat ihren Grund darin, dafs man, wenn man das Symbol des Titans durch das des Eisens ersetzt, das Symbol des Eisenoxyds bekommt. Titan und Eisen sind bekanntlich mit einander isomorph.

Wenn man diese Zusammensetzung annimmt, so folgt daraus weiter, dafs Eisenoxyd und titansaures Eisenoxydul in unendlich vielen Verhältnissen mit einander verbunden vorkommen können. In den eben beschriebenen Arten findet man auch das Eisenoxyd von 10,74 bis 58,51 Procent vom Gewicht des Titaneisens.

Will man die Isomorphie zwischen $\dot{Fe}\ddot{Ti}$ und $\dddot{Fe}$ nicht annehmen, so wird man zu der Voraussetzung gezwungen, dafs neutrale, basische und überbasische Titanate gleiche Krystallform haben, was im Allgemeinen wohl nicht mit der Erfahrung übereinstimmt.

Die hier angegebenen Resultate ergeben sich zwar nicht genau aus der Rechnung, weichen sogar bisweilen sehr ab; allein man erinnere sich nur, dafs ein kleiner Fehler bei Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Eisenoxyde einen grofsen Unterschied zwischen dem gefundenen und dem wirklichen Verhältnisse verursachen kann. Dafs im Allgemeinen die Menge der Titansäure zu grofs ist, mufs von mechanisch eingemengter Säure herrühren, was auch dadurch bestätigt wird, dafs bei Auflösung in Salzsäure immer eine kleine Portion Titansäure ungelöst bleibt.

Was die Kieselerde betrifft, so scheint sie in keinem gehörigen Verhältnisse zur Talk- oder Kalkerde zu stehen. Vermuthlich ist auch sie mechanisch eingeschlossen. Hinsichtlich des Zinnoxyds braucht nur bemerkt zu werden, dafs es als Ersatz für eine Portion der Titansäure angesehen werden mufs.

Man kann auch, obgleich nicht sehr genau, den Sauer-

stoffgehalt der Eisenoxyde durch Gewichtszunahme des geschlämmten Titaneisens beim Glühen an offner Luft bestimmen. Das Titaneisen von Egersund nahm bei einem solchen Versuch 2,6 Procent an Gewicht zu.

V. *Von der Wirkung der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure auf das Zink;* *von Hrn. A. de La Rive.*

(*Bibliothèq. universelle T.* 43. *p.* 391.).

Als ich neulich beschäftigt war zu untersuchen, welche Eigenschaft das Zink am geeignetsten mache zur Errichtung Volta'scher Säulen, wurde ich ungemein von einer Thatsache überrascht, die, ohne Zweifel den meisten Chemikern nicht entgangen ist, nämlich von dem grofsen Unterschiede in der Stärke der chemischen Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zink, je nachdem dieses sehr rein oder, wie das im Handel vorkommende, mit fremden Stoffen verunreinigt ist. Das durch Destillation gereinigte Zink wird von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen, besonders in den ersten Augenblicken, und giebt, selbst nachdem die Wirkung eine ziemlich lange Zeit gedauert hat, nur wenig Blasen Wasserstoffgas, die einander langsam folgen. Das gewöhnliche, im Handel vorkommende Zink dagegen giebt unter denselben Umständen eine aufserordentliche Menge Wasserstoffgas, mit jenem Aufbrausen und Ungestüm, welches Allen, die dieses Gas bereiteten, genugsam bekannt ist. Ich wurde begierig, die Ursache dieses Unterschiedes aufzusuchen, da es mir schien, als habe sie nicht so, wie sie es verdient, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Die Resultate, welche ich in dieser Beziehung erhielt, erlaube ich mir hier mitzutheilen.

Zwei Umstände scheinen hauptsächlich von grofsem Einflufs zu seyn auf die Lebhaftigkeit der chemischen Action, welche die verdünnte Schwefelsäure auf das Zink ausübt, erstlich: die Beschaffenheit des Zinks, und zweitens: der Wassergehalt der Säure. Zwar übt auch die Temperatur einen Einflufs aus, insofern als sie steigt die chemische Action stärker wird; allein innerhalb gewisser Gränzen, bei etwa zehn Grad mehr oder weniger, scheint mir dieser Einflufs nicht so beträchtlich, als dafs man ihn immer berücksichtigen müfste; doch zog ich ihn in mehreren Fällen sorgfältig in Betracht, wie man weiterhin sehen wird.

Bei den folgenden Versuchen suchte ich die Stärke der chemischen Action durch die Menge des in einer gegebenen Zeit entwickelten Wasserstoffgases zu messen; so dafs also die Resultate, welche ich erhielt, zunächst die Bestimmung der Umstände zum Zweck haben, die auf die Menge des Wasserstoffgases von Einflufs sind, welche durch die von der verdünnten Schwefelsäure auf das Zink ausgeübte Wirkung in einer gegebenen Zeit erzeugt werden kann. Um die Menge des entwickelten Wasserstoffgases zu messen, bediente ich mich einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, die etwa dreifsig Gramm (eine Unze) Wasser fafste. Diese Flasche war unten zur Seite mit einer senkrecht in die Höhe gehenden Röhre versehen, die zwei Millimeter im Durchmesser, und drei Decimeter in Länge hielt, überdiefs in gleiche Volumentheile, jeder von zehn Cubik-Millimeter, getheilt war. Nachdem die Flasche mit gesäuertem Wasser gefüllt worden, befestigte ich mit Wachs einen Cylinder von Zink an das Ende des Stöpsels. Wenn nun der Stöpsel eingesetzt wurde, tauchte das Zink in die Flüssigkeit, und das Gas, welches durch die augenblicklich eintretende chemische Action entwickelt wurde, trieb eine Portion Flüssigkeit in die Röhre, welche nothwendig seinem eignen Volumen gleich seyn mufste. (Das Gas mufste aber

desto mehr comprinirt werden, je höher die Flüssigkeit in der Röhre stieg. *P.*) Ich brauchte demnach nur die Abtheilungen zu zählen, bis zu welchen die Flüssigkeit in einer gegebenen Zeit emporstieg, um sehr genau die Menge des in derselben Zeit entwickelten Gases zu erfahren. Diefs Verfahren, welches schon mein Vater anwandte, um die bei Zersetzung des Wassers durch die Säule entwickelte Gasmenge zu messen, ist einer sehr grofsen Genauigkeit fähig, und erlaubt Unterschiede wahrzunehmen, die man sonst nicht bemerken würde; bei der Ausführung erfordert es jedoch einige Vorsichtsmafsregeln, die im Einzelnen zu beschreiben sehr langweilig seyn würde, überdiefs leicht zu erlernen sind.

Ich untersuchte zunächst, welches Verhältnifs Wasser der Schwefelsäure beigemengt werden müsse, damit man sowohl mit destillirtem, als mit käuflichem Zink das Maximum des Effects bekomme, d. h. die gröfstmögliche Menge Wasserstoffgas in einer gegebenen Zeit. Folgende Gemenge, welche zur Unterscheidung mit Nummern versehen sind, habe ich angewandt *):

No.	Dichte.	Schwefelsäure in 100 Gewichtstheilen des Gemenges.
1	1,137	20,20
2	1,182	25,64
3	1,215	29,85
4	1,218	35,28
5	1,326	43,25
6	1,532	64,20

Ich schüttete nach einander ein jedes dieser sechs Gemenge in die Flasche, und steckte bald käufliches, bald destillirtes Zink hinein, mit der Vorsicht, von beiden

*) Nachdem ich die Dichtigkeit dieser Gemenge bestimmt hatte, zog ich die vom Hrn. Dumas in seinem *Traité de Chimie* (T. 1. p. 182.) gegebenen Tafel zu Rathe, um die in ihnen enthaltenen Gewichtsmengen Schwefelsäure von 1,848 Dichtigkeit zu erfahren.

Zinksorten eine genau gleich grofse Fläche unterzutauchen. Diese betrug zweihundert Quadrat-Millimeter, sowohl hier als auch bei allen Versuchen, welche folgen; jedesmal, wenn ich eine neue Zinkstange hineinsteckte, erneute ich auch die Flüssigkeit. Auch wurde die Temperatur bestimmt, sowohl zu Anfange, als zu Ende, als auch zu verschiedenen Zeiten im Laufe des Versuchs. Zu Anfange der Wirkung, und zu verschiedenen Zeiten während derselben wurde die Zahl der Minuten und Secunden aufgezeichnet, welche die Flüssigkeit gebrauchte, um in der Röhre eine gewisse Zahl von Abtheilungen, bald 10, bald 20, bald 30, in die Höhe zu steigen. Man setzte den Versuch so lange fort, bis die Geschwindigkeit der Gasentwicklung, welche im steten Wachsen war, beständig wurde, oder anfing abzunehmen, und man hielt nicht eher ein, als bis ein Funfzig von Beobachtungen zeigte, dafs entschieden keine mögliche Beschleunigung in der Geschwindigkeit dieser Entwicklung stattfinde. Mithin suchte ich das Maximum von Gas zu bestimmen, was für jeden Fall in einer gegebenen Zeit entwickelt wurde, und diese Maxima waren es, welche ich mit einander verglich.

Die folgende Tafel giebt an, welche Zeit für jede der sechs Gemenge aus Wasser und Säure erforderlich war, damit die in der Flasche erzeugte Menge vom Wasserstoffgas die Flüssigkeit um 30 Abtheilungen in der Röhre heben könne, d. h. damit die Menge des entwickelten Gases 300 Cubik-Millimeter betrage. Die Oberfläche der beiden Zinksorten, die hinter einander der Wirkung des gesäuerten Wassers ausgesetzt wurden, betrug, wie gesagt, 200 Quadrat-Millimeter.

	Säure No. 1.	Säure No. 2.	Säure No. 3.	Säure No. 4.	Säure No. 5.	Säure No. 6.
Käufliches Zink	0′ 6″	0′ 3″	0′ 2″	0′ 3″	0′ 4″	0′ 9″
Destillirtes Zink	3′30″	1′50″	0′30″	0′26″	0′24″	1′30″

Es

Es ist hiebei zu bemerken, dafs, bei allen Versuchen, die Flüssigkeit zu Anfange eine gleiche Temperatur hatte, nämlich 10 bis 12° C., und dafs diese Temperatur um so mehr stieg, als die chemische Action lebhafter zu seyn schien; so stieg sie bei Wirkung der Säure No. 3. auf käufliches Zink innerhalb 15 Minuten um 5°. Es schien mir überflüssig, die Temperaturzunahmen für jeden einzelnen Fall anzugeben, wiewohl ich sie sorgfältig aufzeichnete; die allgemeine Bemerkung, welche ich oben machte, scheint mir hinreichend.

Eine andere bemerkenswerthe Thatsache besteht darin, dafs die Gasentwicklung in den ersten Augenblicken der chemischen Einwirkung immer sehr langsam ist, und von da ab zunimmt, beim käuflichen Zink mit sehr grofser Geschwindigkeit, beim destillirten Zink aber mit sehr geringer, dergestalt, dafs sie bei ersterem schon nach zehn Minuten ihr *Maximum* erreichte, während sie bei dem zweiten oft erst nach mehreren Stunden dahin gelangte, vor allem, wenn die Säuren sehr verdünnt waren, wie No. 1., No. 2. und No. 3. Nur die Säure No. 6. machte eine Ausnahme; bei beiden Zinksorten war die Entwicklungsgeschwindigkeit in den ersten Momenten der Action am gröfsten, und bald hernach fing sie an abzunehmen.

Aus den obigen Versuchen folgt, dafs, bei der Einwirkung auf käufliches Zink, das Gemenge No. 3., welches 30 Gewichtstheile Schwefelsäure und 70 Gewichtstheile Wasser enthält, die gröfste Quantität Wasserstoffgas in einer gegebenen Zeit entwickelt; die Säuren No. 2., No. 4. und No. 5. üben eine etwas schwächere Wirkung aus, besonders aber entwickeln No. 1. und No. 6. eine weit geringere Menge Gas. Man kann demnach im Allgemeinen sagen, dafs die Gewichtsmenge von concentrirter Schwefelsäure, die in einer verdünnten Säure enthalten seyn mufs, damit die chemische Wirkung auf käufliches Zink sehr lebhaft sey, mehr als 25 und weniger als 50 Procent dieser verdünnten Säure betragen müsse.

Es scheint nicht, als folge die Wirkung der verschiedenen Gemische aus Säure und Wasser auf das destillirte Zink genau denselben Gang; wenigstens ist es schwierig zu sagen, welches dieser Gemische das *Maximum* des Effectes hervorbringe. Indefs scheint es No. 5. zu seyn, und andrerseits übt No. 1., welches auf käufliches Zink stärker wirkt als No. 6., auf destillirtes Zink eine schwächere Wirkung aus als No. 6.

Untersuchen wir jetzt, was die Ursache dieser so merklichen Verschiedenheit zwischen dem käuflichen und destillirten Zinke sey.

Man könnte zunächst versucht seyn, sie dem Umstande zuzuschreiben, dafs das destillirte Zink, welches sehr compact zu seyn scheint, der Einwirkung des gesäuerten Wassers einen beträchtlicheren Widerstand leiste als das käufliche Zink, zwischen dessen Theilchen die Flüssigkeit, vermöge des anscheinend porösen Gefüges, weit leichter einzudringen im Stande sey. Allein die Dichtigkeit des destillirten Zinks ist in der That nicht gröfser als die des käuflichen, wovon ich mich durch eine genaue Wägung zweier gegossenen Cylinder aus beiden Zinksorten überzeugt habe *). Ueberdiefs behalten beide Zinksorten auch als sehr zartes Feilicht ihre Eigenschaften bei, was schwer mit der genannten Erklärung zu vereinbaren ist.

Wie es scheint, ist es also mehr die Beimengung gewisser fremder Substanzen, als die besondere Structur, vermöge welcher das käufliche Zink lebhafter als das destillirte von der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure angegriffen wird.

Es schien mir demnach von Interesse, zu untersuchen, bis zu welchem Punkt die Gegenwart eines fremden Metalls im destillirten Zink die Eigenschaften desselben in

*) Die Dichte des destillirten und geschmolzenen Zinks, dessen ich mich bediente, betrug 7,20 bei 18° C., die des käuflichen betrug genau eben so viel.

Bezug auf die genannte Wirkung abändern könne. Zu dem Ende schüttete ich in schmelzendes destillirtes Zink ein Neuntel seines Gewichts Eisenfeilicht, und eben so versetzte ich drei andere Portionen mit Feilspähne von Zinn, Blei und Kupfer. Ich goſs hieraus vier Stangen, von denen demnach jede 9 Theile Zink und 1 Theil des fremden Metalls enthielt. Zur Unterscheidung nenne ich diese vier Cylinder: Zink-Zinn, Zink-Blei, Zink-Kupfer und Zink-Eisen.

Diese Cylinder wurden, wie die vom destillirten und vom käuflichen Zink, nach einander in verschiedene Gemenge von Säure und Wasser gesteckt, und, wie vorhin, zeichnete ich für jeden die Zeit auf, welche das durch die chemische Action entwickelte Gas gebrauchte, um die Flüssigkeiten dreiſsig Abtheilungen in dem Seitenrohre zu heben. Die Oberfläche des der Wirkung der Säure ausgesetzten Zinks war bei allen Cylindern gleich (nämlich 200 Quadrat-Milimeter), eben so wie die Temperatur, welche die Flüssigkeit zu Anfange des Versuchs besaſs.

Folgende Tafel enthält die Zeiten, welche die verschiedenen Zinksorten bei Eintauchung in die Säuren No. 1., No. 2., No. 3. gebrauchten, um eine gleiche Menge Wasserstoffgas zu entwickeln.

Destillirtes Zink	Zink-Zinn	Zink-Blei	Zink-Kupfer	Zink-Eisen	Käufliches Zink
Mit der Säure No. 1. — Temperatur 10° C.					
3′27″	24″	12″	4 bis 6″	4″	4″
Mit der Säure No. 2. — Temperatur 10° C.					
1′50″	12″	9″	6″	3″	3″
Mit der Säure No. 3. — Temperatur 15° C.					
0′30″	12″	10″	3 bis 4″	2 bis 1″	2 bis 1″

Diese Tafel zeigt uns, daſs im Allgemeinen das Verhältniſs von Säure, welches mit käuflichem Zink die

stärkste Gasentwicklung giebt, auch das günstigste für die übrigen Zinksorten ist; wir sehen überdiefs, dafs die angewandten Zinkarten hinsichtlich der Wirkung, welche sie von verdünnter Schwefelsäure erleiden, wenn man mit den mindest angreifbaren anfängt, folgende Reihe einnehmen: *destillirtes Zink*, *Zink-Zinn*, *Zink-Blei*, *Zink-Kupfer*, *Zink-Eisen*, und *käufliches Zink*. Zink-Zinn und Zink-Blei wichen sehr wenig von einander ab, und das Zink-Eisen gab immer eben so viel Gas wie das käufliche Zink. Man mufs noch bemerken, dafs, bei allen diesen Zinksorten, die Entwicklung von Wasserstoffgas sehr langsam anfing, dann schneller ging, und, je nach der Natur des Zinks, mehr oder weniger rasch das *Maximum* ihrer Geschwindigkeit erreichte, welches in der obigen Tafel angegeben ist. Ein einziger Cylinder zeigte beständig eine Ausnahme, nämlich der von *Zink-Kupfer*. In den ersten Momenten der Eintauchung war die chemische Action weit lebhafter als späterhin, und sie wurde stets langsamer und langsamer. Man kann diefs sicher der schwärzlichen Schicht einer Art Oxyd zuschreiben, welche die angegriffene Fläche überzog und die Flüssigkeit in ihrer Wirkung hinderte; denn wenn man diese feuchte und wenig anhaftende Schicht ablöste, so erlangte die Gasentwicklung ihre ganze Stärke wieder, bis sich wieder eine neue Schicht gebildet hatte, was sehr bald geschah. So z. B. waren, wenn man das Zink-Kupfer in die Säure No. 3. tauchte, 3 bis 4″ erforderlich, damit die Flüssigkeit um 30° in dem Seitenrohr stieg; nach Ablauf von 10 Minuten, waren dazu 14″ erforderlich; und, wenn man das Oxyd fortnahm, waren abermals nur 3″ nöthig.

Um die Erscheinungen zu studiren, welche bei anhaltender Wirkung der Schwefelsäure auf jede der Zinksorten eintreten möchten, brachte ich kleine Cylinder von gleicher Gröfse in die mit Säure gefüllten Flaschen. Es wurden zwei Versuche angestellt, einer mit der verdünnt-

sten Säure, welche wir No. 1. genannt haben, und der andere mit der stärksten oder No. 6. Mit der ersten Säure war die Wirkung beim käuflichen Zink, beim Zink-Eisen und Zink-Kupfer sogleich sehr lebhaft; hörte aber nach 24 Stunden auf. Es hatte sich schwefelsaures Zink gebildet und ein schwärzliches Pulver abgesondert, wahrscheinlich ein Oxyd des mit dem Zink verbundenen Metalls. Auf das destillirte Zink, das Zink-Blei und Zink-Zinn war die Wirkung weit schwächer; sie schien jedoch während der acht Tage, dafs der Versuch dauerte, beständig an Stärke zuzunehmen. Bei der mit Wasser am wenigsten verdünnten Säure No. 6. war die Wirkung auf alle Zinksorten sehr schwach, schien aber bei allen fast gleich zu seyn; vielleicht war sie ein wenig stärker bei den drei, welche von der verdünnteren Säure weniger angegriffen wurden. Als nach einiger Zeit die Action aufgehört hatte, bemerkte man, dafs blofs das destillirte Zink keinen Rückstand hinterlassen, und eine vollkommen klare und durchsichtige Flüssigkeit gegeben hatte; die übrigen Zinksorten hatten einen Rückstand hinterlassen, der im Verhältnifs stand zur Natur des einer jeden derselben beigemengten Metalls.

Jetzt da wir den Einflufs der mit dem Zink gemengten Substanz auf die chemische Action nachgewiesen haben, bleibt noch zu versuchen, ob wir diesen Einflufs nicht erklären können. Die Umstände, welche das uns beschäftigende Phänomen begleiten, machen es wahrscheinlich, dafs es ganz oder zum Theil von einer elektrischen oder vielmehr elektrochemischen Action herrührt.

Der erste dieser Umstände ist der Einflufs, den die Gegenwart eines dem Zinke beigemengten fremden Metalls auf die Beschleunigung der Wasserzersetzung und Wasserstoffgas-Entwicklung ausübt.

Der zweite besteht darin, dafs die Gemenge von Säure und Wasser, welche bei ihrer Einwirkung auf die Zinksorten, mit Ausnahme des ganz reinen Metalls, die

gröfste Menge Wasserstoffgas entwickeln, auch gerade die besten Elektricitätleiter sind. Hievon habe ich mich dadurch überzeugt, dafs ich die sechs Säure-Mischungen, welche ich im Laufe dieser Versuche gebrauchte, Paarweise mittelst eines doppelten Galvanometers in die Volta'sche Kette brachte und dabei alle Vorsichtsmafsregeln anwandte, um sie unter völlig gleiche Umstände zu versetzen. Ich bediente mich eines empfindlichen Galvanometers und einer Säule bald von 20, bald von 40 Plattenpaaren. Ich sah immer dabei, dafs No. 4. und besonders No. 3. die besten Elektricitätsleiter waren. No. 1. und No. 2. einerseits, No. 5. und No. 6. andrerseits waren weit schlechtere Leiter, besonders No. 6. Ich fürchte zu umständlich zu werden, wollte ich über die Art, wie ich das Leitungsvermögen dieser Flüssigkeiten bestimmte, alle Einzelheiten anführen. Ich werde übrigens sehr bald auf diesen Gegenstand zurückkommen, bei Gelegenheit von allgemeinern Untersuchungen über Elektricitätsleitung und die dieselbe abändernden Ursachen. Frühere Versuche hatten mir schon bewiesen, dafs concentrirte Schwefelsäure ein weit schlechterer Leiter der Elektricität ist, als verdünnte Säure; allein die neueren Versuche, von denen ich so eben sprach, zeigen uns noch bestimmter, dafs wenn eine verdünnte Schwefelsäure am möglich besten leiten soll, sie nicht weniger als 30, und nicht mehr als 50 Procent ihres Gewichts reiner Schwefelsäure enthalten müsse. Es folgt daraus, dafs dasselbe Gemisch von Wasser und Säure, welches auf käufliches Zink die lebhafteste Action ausübt, auch genau das ist, welches die Volta'sche Elektricität am besten leitet.

Noch eine Thatsache endlich, welche geeignet ist, die oben ausgesprochene Hypothese über die Natur des in Rede stehenden Phänomens zu bestätigen, ergiebt sich, wenn man eine Stange destillirten Zinks und einen Platindraht, beide in dieselbe Säure getaucht, metallisch mit

einander in Berührung setzt. Es entwickelt sich um den Platindraht eine grofse Menge Blasen, von Wasserstoffgas, und die gesammte Gasmenge, welche, wenn Zink und Platin sich berühren, entwickelt wird, ist mehr als doppelt so grofs wie die, welche sich mit dem Zink allein entbindet. Im ersten Falle nämlich sind 30″ erforderlich, damit die Flüssigkeit sich um 30 Abtheilungen in der Seitenröhre hebe; im letzten Falle dagegen, wenn dasselbe Zink eine eben so grofse Oberfläche der Wirkung derselben Säure darbietet, bedarf es dazu 1′ 30″. Die absoluten Werthe dieser Zahlen variirten natürlich nach mehreren Umständen; allein ihr Verhältnifs veränderte sich nicht merklich. Die chemische Action der Schwefelsäure auf destillirtes Zink wird demnach durch dessen Berührung mit einem andern Metalle, wie Platin, verstärkt, wie aus der Messung der Menge des in einer gegebenen Zeit entwickelten Wasserstoffgases hervorgeht.

Um den Versuch, welchen wir erwähnt haben, dem Fall, wo das Zink ein fremdes Metall beigemengt enthält, noch ähnlicher zu machen, kann man den Cylinder von destillirtem Zink mit sehr feinem Platindraht umwinden, sowohl der Länge als der Quere nach, oder auch an verschiedenen Punkten der Oberfläche kleine Platinspitzen von 3 bis 4 Millimeter Länge einsetzen. Auf welche Weise auch diese Platindrähte mit dem Zink in Berührung gebracht seyn mögen; so sieht man doch, bei Eintauchung des Cylinders in das gesäuerte Wasser, dafs die Wasserstoffgasblasen sich längs den Platindrähten entwickeln. Der entblöfste Theil des Zinks erleidet eine anfängliche Oxydation, löst sich aber in dem Maafse, als er sich oxydirt, in der Flüssigkeit, und bildet schwefelsaures Zinkoxyd. Die Gesammtmenge des Wasserstoffgases, welche ein so mit Platindrähten bedeckter Zinkcylinder erzeugt, ist auch weit beträchtlicher als die, welche unter denselben Umständen von demselben Zink

für sich entwickelt wird *). Es würde schwierig seyn, genau das Verhältnifs zwischen diesen beiden Gröfsen anzugeben, denn es hängt von der Weise ab, wie der Platindraht um den Zinkcylinder angebracht ist, so wie von der Zeit, die seit dem Beginn der Action verflossen ist.

Aus dem Obigen folgt, dafs wir den Vorgang bei Auflösung eines mit fremden Stoffen verunreinigten Zinks als analog betrachten können, dem Fall, wo man das Zink mit Platindrähten umwickelt. Die geringe chemische Action, welche immer bei reinem Zink statt findet, erregt einen elektrischen Strom zwischen jedem Zinktheilchen und dem es berührenden Theilchen vom fremden Metalle. Diese kleinen Molecularströme zersetzen das Wasser, welches sie durchdringen, führen den Wasserstoff zum beigemengten Molecüle, welches in allen hier angewandten Gemengen negativ ist, und den Sauerstoff zum Zinkmolecüle, welches positiv ist. Letzteres Molecül verbindet sich, so wie es oxydirt ist, mit der in der Flüssigkeit befindlichen Schwefelsäure und bildet schwefelsaures Zinkoxyd, welches aufgelöst bleibt. Die Wasserzersetzung und folglich die Wasserstoffgasentwicklung in einer gegebenen Zeit wird demnach um so beträchtlicher seyn, als die elektrischen Ströme zwischen den einzelnen Theilchen stärker sind. Die Intensität dieser Ströme hängt aber von dem Leitungsvermögen der Säure ab, und wie wir gesehen haben, ist die Gasentwicklung desto beträchtlicher, je stärker dieses Leitungsvermögen ist. Auch mufs die Intensität von dem Unterschiede in der Oxydirbarkeit des Zinks und des demselben beigemengten Me-

*) Die Gesammtmenge des Wasserstoffgases, welche, da kein Sauerstoffgas entwickelt wird, nothwendig durch die Menge des aufgelösten Zinks bedingt ist, sollte man meinen, könnte in beiden Fällen nicht verschieden seyn; ein Andres ist es freilich mit der Gasmenge, die in einer gegebenen Zeit entbunden wird, sie ist natürlich durch die Geschwindigkeit der Entwicklung bedingt. *P.*

talls abhängen; jedoch sehen wir, dafs das Zink-Eisen von allen Gemengen die gröfste Wirkung hervorbringt. Es scheint demnach, als müfste das Zink-Kupfer am wirksamsten seyn, da das Kupfer negativer ist als das Zink. Allein man mufs erwägen, dafs die Stärke des Stroms auch von der Leichtigkeit abhängt, mit welcher derselbe vom negativen Metall in den flüssigen Leiter übergeht; nun aber geht der Strom aus Eisen weit leichter als aus Kupfer in die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure über. Ueberdiefs mufs man bemerken, dafs die Wirkung auf das Zink-Kupfer in den ersten Augenblicken immer weit stärker ist als späterhin, zuweilen sogar stärker als die auf das Zink-Eisen. Diefs rührt von dem schwarzen Pulver her, welches sich bald nach dem Beginn der Action auf der Oberfläche des Zink-Kupfers absetzt, und welches, wie ich mich überzeugt habe, nichts anderes ist, als schwach oxydirtes Zink, herrührend aus der Zersetzung des schon in der Flüssigkeit gelösten schwefelsauren Zinkoxyds, einer Zersetzung, welche durch die von den Zinktheilchen zu den Kupfertheilchen gehenden elektrischen Ströme bewirkt wird. Da die Bestandtheile des Zink-Eisens eine geringere elektrische Kraft als die des Zink-Kupfers haben, so können sie wohl das Wasser zersetzen, aber nicht das schwefelsaure Zink. Hiedurch geschieht es, dafs bei den ersteren die Wirkung nicht aufhört, sondern zunimmt, während sie bei den letzteren an Stärke verliert, so lange man wenigstens nicht den Ueberzug der Oberfläche fortschafft, wornach sie sogleich auf einige Augenblicke sehr lebhaft wird, um von Neuem abzunehmen.

Genau von derselben Ursache rührt die analoge Verzögerung her, welche man, bei Anwendung des destillirten Zinks in Berührung mit einem oder mehreren Platindrähten, nach einigen Augenblicken in der Geschwindigkeit der Wasserstoffgasentwicklung bemerkt. Es bildet sich auf der Oberfläche der Platindrähte ein Absatz

von eben diesem Zinkoxyd, aus der Zersetzung des schwefelsauren Zinkoxyds herrührend, welcher nach und nach die Action des negativen Elementes schwächt. Wechselt oder reinigt man die Platindrähte, so sieht man augenblicklich die Wirkung ihre frühere Lebhaftigkeit wieder annehmen.

Sind wir nicht gegenwärtig zu dem Schlufs berechtigt, dafs die Verschiedenheit, welche in Bezug auf die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure zwischen dem sehr reinen und dem käuflichen Zink vorhanden ist, davon herrührt, dafs das letztere fremde Stoffe einschliefst? Auch wird diese Vermuthung durch die chemische Analyse unterstützt, indem sie zeigt, dafs das im Handel vorkommende Zink, wenigstens das zu meinen Versuchen angewandte, einige Spuren Zinn, Blei und etwas mehr als ein Procent Eisen enthält *). Nun haben wir oben gesehen, dafs das destillirte Zink, durch eine Beimengung von Eisen, die ein Neuntel seines Gewichts beträgt, in Stand gesetzt wird, eben so viel Gas als das käufliche Zink zu entwickeln. Ich habe mich indefs durch mehrere Versuche überzeugt, dafs die Beimengung von Eisen nicht nothwendig so grofs zu seyn braucht, vielmehr, dafs schon weniger als zwei Proc. Eisenfeilicht dem reinen Zink die Eigenschaft ertheilen, mit verschiedenen Gemengen von Schwefelsäure und Wasser eine eben so grofse Menge Wasserstoffgas zu entwickeln, wie das reine Zink. Bemerken wir noch, dafs wir auch auf dieselbe Weise erklären können, weshalb das destillirte Zink stärker angegriffen wird, wenn die Action schon einige Stunden gedauert hat, als im ersten Moment derselben, nämlich deshalb, weil alsdann die Oberfläche schon ein wenig oxydirt ist, und weil diefs Oxyd eine ähnliche Rolle wie das fremde negative Metall spielt. Ich habe auch be-

*) Hr. Prof. Planche, der die Güte hatte, das von mir angewandte käufliche Zink zu analysiren, fand darin, aufser den genannten Stoffen, eine ziemlich starke Quantität von Cadmium.

merkt, dafs es, um die Lebhaftigkeit der Action zu beschleunigen, vortheilhaft ist, das Zink häufig aus der Flüssigkeit zu ziehen und der Luft auszusetzen, was sich leicht durch die Oxydation des feuchten Zinks an der atmosphärischen Luft erklärt.

Was die Temperaturerhöhung bei Einwirkung der Säure auf die verschiedenen Zinksorten betrifft, die mit der Lebhaftigkeit der chemischen Action steigt, so rührt sie wahrscheinlich von der Action der Molecularströme ab. Denn wenn wir die Intensität dieser Ströme nach der Menge des entwickelten Gases beurtheilen, so sehen wir, dafs die erzeugte Wärme um so stärker ist, als mehr Gas entwickelt wird. Auch andere Versuche über den Wärmeeinflufs der Elektricität, deren Auseinandersetzung zu weit vom Gegenstande dieses Aufsatzes abführen würden, scheinen mir durchaus mit dieser Ansicht übereinzukommen.

Ich kann nicht schliefsen, ohne noch eine Klasse von Thatsachen zu erwähnen, geeignet, wie mir scheint, die Existenz der Molecularströme zu bestätigen, welche nach unserer Hypothese an der Oberfläche des vom gesäuerten Wasser angegriffenen Zinks statt finden. Diese Thatsachen stehen in Beziehung zur Elektricitätsleitung der verschiedenen Zinksorten. Wenn man sie nach einander Paarweise an die Enden eines Galvanometers bringt, und in sehr mit Wasser verdünnte Schwefelsäure (No. 3.) taucht, so findet man, dafs sie folgende Reihe einnehmen, in der jedes Glied positiv gegen das nachfolgende ist: *Destillirtes Zink, Zink-Blei, Zink-Zinn, Zink-Eisen, käufliches Zink, Zink-Kupfer.*

Was die Intensitäten der von ihnen erregten Ströme betrifft, so sind sie sehr veränderlich, und abhängig von denen der Zinksorten, welche man gemeinschaftlich zur Volta'schen Kette verbindet. Verbindet man eine Kupferplatte successiv mit jeder der genannten Zinksorten zur Kette, so findet man, dafs destillirtes Zink, Zink-Blei und

Zink-Zinn die stärksten Ströme geben, nämlich 80° bei meinem Galvanometer; mit käuflichem Zink und mit Zink-Eisen erhielt ich nur 75°, und mit Zink-Kupfer sogar nur etwa 18°.

Mithin steht bei diesen Zinksorten weder die Reihenfolge ihrer elektromotorischen Kraft, noch die Intensität der von ihnen erregten elektrischen Ströme, in Beziehung zur Stärke der chemischen Action, die sichtbar von der Säure auf sie ausgeübt wird; weil diejenigen, welche eine geringere Einwirkung erleiden, positiv sind gegen die, welche stärker angegriffen werden und mit dem negativen Metall kräftigere Ströme erzeugen. Diefs rührt davon her, dafs die Wasserstoffgasentwicklung, welche an der Oberfläche der am meisten angegriffenen Zinksorten statt findet, nicht Folge einer directen chemischen Action ist, sondern kleiner Ströme, welche zwischen den Theilchen des Zinks und denen des fremden Metalles eintreten; der Strom aber, den wir mittelst des Galvanometers wahrnehmen, ist das Resultat der chemischen Action, die direct auf das positive Glied der Kette ausgeübt wird. Diese directe chemische Wirkung ist stärker auf das reine, als auf das mit minder oxydablen Stoffen gemengte Zink; und je weniger oxydirbar die fremden Beimengungen sind, desto weniger positiv wird das Zink. Diese Unterscheidung kann, ich glaube, mehrere scheinbare Anomalien erklären, und zum Beweise dienen, wie schwierig die wahre Intensität der chemischen Action auszumitteln ist, die eine Flüssigkeit auf eine feste Substanz ausübt.

Fassen wir alles zusammen, so, glaube ich, lassen sich aus den Thatsachen in diesem Aufsatz folgende Schlüsse ziehen:

1) Dafs dasjenige Gemenge von Schwefelsäure und Wasser bei seiner Einwirkung auf Zink die gröfste Menge Wasserstoffgas giebt, welches 30 bis 50 Proc. Säure enthält.

2) Das das nämliche Gemenge die Elektricität am besten leitet.

3) Dafs der Unterschied, welchen man zwischen destillirtem und käuflichem Zink in Bezug auf ihre Angreifbarkeit von verdünnter Schwefelsäure bemerkt, wahrscheinlich von den Beimengungen des käuflichen Zinks herrührt, besonders vom Eisen, welches sich immer in einer mehr oder weniger beträchtlichen Menge darin befindet.

4) Dafs der Einflufs dieser beigemengten Stoffe wahrscheinlich Folge ist einer elektrischen Action zwischen ihnen und den Theilchen des leichter oxydirbaren Zinks.

VI. *Andeutungen zur Begründung einer Theorie der Aeolsharfe;*
von Carl Emil Pellisov in München.

Es kommen im Gebiete der Physik tausend so alltägliche Erscheinungen vor, dafs sie der Physiker kaum einiger Aufmerksamkeit werth hält, oder gar mit Stillschweigen übergeht, während diese Erscheinungen noch gar sehr im Dunkeln liegen, und manchen in Verlegenheit setzen könnten, von welchem eine Erklärung derselben gefordert würde. Ich erinnere hier nur an die bekannte Glasthränen, und an die Aeolsharfe, die den Gegenstand unserer Andeutungen ausmachen soll.

Man findet in manchem Lehrbuch der Physik bei Gelegenheit der sogenannten Flageolettöne der Saiten, manchmal auch der Aeolsharfe erwähnt, und bemerkt, dafs ihre Töne auf den Schwingungen aliquoter Saitentheile beruhen; gerade die Hauptsache aber: wie ein allseitig auf die Saite wirkender Luftstrom diese Saite unter den nämlichen Umständen in die verschiedenartigsten aliquoten Theile theilen könne, darüber sucht man vergebens

eine genügende Erklärung, und nur Gilbert in seinem Grundrifs der Experimental-Naturlehre, so wie Muncke im Handbuche der Naturlehre, Heidelberg 1829, p. 275., haben eine Theorie der Aeolsharfe versucht. Beider Theorien aber gründen sich auf die schon von Matthew Young in seinem bekannten musikalischen Werke 1784 gegebene Erklärung, welche in einer deutschen Uebersetzung in Gilbert's Annalen, 10ten Bds. 1stes St. Jahrg. 1802, zu finden ist. Diefs ist auch der einzige mir bekannte, etwas umständlichere Versuch zur Erklärung der allerdings sehr räthselhaften Aeolstöne; er enträthselt aber die eigenthümliche Natur dieser Flötentöne, wie auch Muncke sehr wohl bemerkt, ebenso wenig als jeder andere. Ja Young's Theorie beruht, wie wir uns darzuthun bemühen werden, auf ganz irrigen Ansichten, und es ist ihr auch in allen ihren Theilen kein anderer Physiker gefolgt als Gilbert.

Eh' wir zu unsern Versuchen schreiten, betrachten wir die Worte Young's, der nach einer kurzen Einleitung sich folgendermafsen ausdrückt:

«Doch ehe wir dieses Phänomen (die Schwingungen der Saiten in aliquoten Theilen) näher untersuchen, wollen wir die Wirkung eines Luftzugs, der auf eine elastische gespannte Saite stöfst, betrachten. Der Theil des Zuges, der auf die Mitte der Saite stöfst, bringt die ganze Seite aus ihrer geradlinigen Lage. Da aber ein gewöhnlicher Luftstrom nicht lange anhält, so wird der Luftzug in der Regel die Saite nicht in der gekrümmten Lage erhalten können, da sie dann vermöge ihrer Elasticität in Schwingungen geräth. Ist der Luftstrom zu stark, als dafs sie zurückschnellen könnte u. s. f.»

Aus diesen Worten scheint sich mir zu ergeben: dafs Young die Saite durch den Druck des Windes auf dieselbe aus ihrer geradlinigen Lage bringen läfst, und dafs also auch die Gröfse der Curve, in welcher durch den Druck des Windes die Saite sich krümmt, der Kraft

des Windes proportional seyn müsse. Ferner aus den Worten: «Da aber ein Luftstrom selten so lange anhält u. s. f.» ergiebt sich eben so klar, dafs Young auch die Dauer der Krümmung der Dauer der erregenden Kraft für gleich annehme.

Es ist aber klar, dafs ein Luftstrom, bis er als erregende Kraft von seinem höchsten Grade der Spannung auf Null *) herabsinkt, immer einer mit unsern Uhren noch wohl mefsbaren Zeit bedarf, dafs also auch die Zeit, in welcher die Saite von ihrem gröfsten Grade der Ausbeugung wieder in ihre geradlinige Lage zurückkehrt, der Zeit gleich seyn müsse, in welcher der Luftstrom vom höchsten Grade seiner Spannung auf Null herabsinkt.

Wenn ich eine gespannte Saite aber durch irgend einen Körper aus ihrer geradlinigen Lage bringe und dann durch möglichst schnelles Zurückführen dieses Körpers in der Richtung seiner Bahn die Saite wieder in ihre alte Richtung zurückschnellen lasse, so erfolgt, wenn diefs Zurückschnellen nicht in einem unmefsbaren kleinen Zeitraume geschieht (in einem Zeitraume, der der Schwingung der Saite gleich ist) durchaus kein Ton; denn die Saite mufs wenigstens mit der ihrer Spannung und Elasticität proportionalen Kraft zurückschnellen, wenn sie in Schwingung gerathen soll. Nach Young's Theorie kann aber die Saite nicht zurückschnellen, sondern sie wird sich in dem Verhältnisse des immer mehr und mehr abnehmenden Windstofses zurückbewegen, und da die Dauer eines auch plötzlich verschwindenden Luftstofses immer länger ist als $\frac{1}{15}$ einer Secunde, so wird auf diese Weise nie eine Saite in tönende Schwingungen versetzt werden können. Aber auch die Kraft eines gewöhnlichen, die Saite treffenden Luftstromes wird nie im Stande seyn,

*) Dafs der Nullpunkt hier blofs relativ angenommen worden sey, nämlich von dem Zeitpunkte an, in welchem der Luftstrom die Saite auf irgend eine bemerkbare Weise zum Tönen bringt, bedarf wohl keiner Erwähnung.

durch ihren unmittelbaren permanenten Druck eine gespannte Saite durch Krümmung zum Tönen zu bringen. Nehmen wir die Geschwindigkeit des Windes =17 Fuſs in einer Secunde, welche Geschwindigkeit, wie ich später zeigen werde, nahe der gröſsten kömmt, die noch auf meine Aeolsharfe mit Vortheil anwendbar ist; ferner die Länge einer Saite =2 Baier'schen Fuſsen und ihre Dicke =0,02 Zoll, so ist der Flächeninhalt des Längendurchschnittes der Saite nahe gleich einem halben Quadratzolle Pariser Maaſs. Wenn wir ferner annehmen, daſs der mit einer Geschwindigkeit von 17,868 Fuſs auf einen Pariser Quadratfuſs stoſsende Wind eine Kraft von einem halben Pfd Cölln. ausübt, so giebt dieses auf einem halben Quadratzoll einen Druck von 10,55 Gran. Da aber noch überdieſs der dem Winde zugekehrte Theil der Saite einen halben Cylinder bildet, so kann der Druck des Windes auf die gekrümmte Fläche, wenn wir die neuesten Versuche des Obersten Mark Beaufoy zum Grunde annehmen, auf die ganze Saite nur eine Gewalt von höchstens 6,6 Gran ausüben. — Ich hing deſshalb, von diesem Ergebniſs ausgehend an meine obige zwei Schuh lange Saite, die in's *g* des hiesigen Orchesters gestimmt war (wozu eine Kraft von 8 Baier'schen Pfunden angewendet werden muſste) Gewichte in laufender Reihe von 10 bis zu 80 Granen an einem sehr feinen Haare auf, und brannte dann dieses Haar mittelst der Spitze einer Löthrohrflamme ab. Die Gewichte fielen auf eine sehr weiche Unterlage; aber nie kam beim jedesmaligen Reiſsen auch nur der leiseste Ton zum Vorschein, welchen der Fuſs einer von der Saite auffliegenden Mücke sehr leicht hervorzubringen im Stande ist. Was ein Gewicht von 80 Granen nicht vermochte, wird der mehr als dreizehn mal geringere Druck des Windes schwerlich hervorzubringen im Stande seyn, auch wenn er, wie es nicht der Fall ist, in einem Augenblicke aufhörte.

«Die Wirkung des Windes fährt Young fort, wenn er

er über Getreidefelder fährt, kann dazu dienen, dieses (seine obige Behauptung) zu rechtfertigen. Ist der Wind so schnell, dafs eh' sich der gebogene Halm in die senkrechte Lage zurückbeugt u. s. f.»

Young vergleicht die gegen die Stärke des Windes fast verschwindende Elasticität des langen oben mit einer Aehre von bedeutendem Durchmesser versehenen Halmes, der noch überdiefs nicht wie eine an beiden Enden befestigte Saite, sondern wie ein an einem Ende freier elastischer Stab schwingt, zu einer Schwingung wenigstens eine Secunde Zeit bedarf, mit der Elasticität einer gespannten Saite, die in der nämlichen Zeit wenigstens 128 Schwingungen vollbringt; — eine Parallele, die in jeder Beziehung höchst unpassend gewählt ist. Passender ist sein Hinweisen auf das vom Winde gekrümmte Takelwerk eines Schiffes, obwohl die Elasticität eines gespannten 200 Fufs langen Seiles von einem Zoll Durchmesser, das dem Lufsstofse eine Fläche von fast 17 Quadratfufs entgegensetzt, und von dem Windstofse in eine sehr bemerkbare Curve gekrümmt wird, mit der Elasticität einer gespannten tönenden Saite nicht wohl verglichen werden kann.

Um vor allem die Schwingungsknoten derselben auszumitteln, befestigte ich zwischen die 2 Schuh von einander entfernten Stege meiner Aeolsharfe einen in gleiche Theile getheilten eben so langen Maafsstab, auf welchem den, jedem Aeolstone zugehörigen, aliquoten Theil der Saite ein Vernier mafs, der ein auf ihm senkrecht stehendes schmales Blättchen von Elfenbein trug, welches mit seiner schmalen Kante die Saite jedesmal in jenem aliquoten Theile leise berührte, den das Vernier unten auf dem Maafsstabe angab. Ich setzte die auf diese Art zubereitete Maschine dem Winde aus und brachte nach Maafsgabe der erscheinenden Töne das Vernier auf den demselben entsprechenden Theilstrich. Der Ton wurde auf diese Weise nicht gestört, während er nach Verrük-

kung des Verniers auch nur um den zehnten Theil einer Linie sogleich verschwand. Dieser Versuch schien mir hinreichend zu beweisen, dafs, wenn auch die Saite vom Winde bewegt, nicht in aliquoten Theilen schwingen sollte, dennoch die leise Berührung derselben an der dem Tone entsprechenden aliquoten Stelle dem Tone nicht hinderlich, oder in manchen Fällen selbst eine solche Theilschwingung der Saite hervorzurufen im Stande sey.

Um mich aber von der Gegenwart der Schwingungsknoten der tönenden Saite zu überzeugen, wenn keine Berührung zu ihrem Entstehen Anlafs gab, bediente ich mich folgender Vorrichtung.

Ich hatte nämlich die Erfahrung gemacht, dafs ein auch nur die Hälfte der Saite treffender Luftstofs die nämlichen Erscheinungen hervorbringe, als wenn er auf die ganze Saite zugleich wirkt. Deshalb schützte ich die obere Hälfte des dem Winde ausgesetzten Instrumentes vor seiner Einwirkung, und hing sehr feine Hebel aus leichten Rohrstreifchen an feinen Fäden ungesponnener Seide in der Art auf, dafs sie mit ihrem einen Ende in Ruhe, alle möglichen durch einen Windstofs entstehenden Schwingungsknoten der bedeckten Hälfte der Saite berührten, und durch ihre Ruhe oder ihre Oscillationen das Erscheinen derselben, oder die gänzliche Abwesenheit der Schwingungsknoten nothwendig anzeigen mufsten. Die Hebel sammt ihren Fäden wurden durch einen Glaskasten sorgfältig vor der Berührung des Windes geschützt, und hierauf die freie Hälfte der Saite dem Winde ausgesetzt. Sobald die Saite zu tönen anfing, entfernten sich die Hebel alle von der Saite und geriethen in Schwingung, schneller oder langsamer, in gröfseren oder kleineren Bögen; nie aber wollte es gelingen, auch nur einen Hebel auf irgend einen Schwingungsknoten in Ruhe zu erhalten, man mochte die berührende Spitze des Hebels auch in die verschiedenartigsten Formen bringen; ausgenommen es wurde die Saite an einem ihrer Schwin-

gungsknoten leise berührt, und dann erschienen, aber auch nur unter besondern Umständen, die ich später erwähnen will, die übrigen dem ersten entsprechenden Schwingungsknoten, welche sich durch Ruhe der dort anliegenden Hebelarme, oder wenigstens durch einen kleinern Schwingungsbogen derselben verriethen. Diese bisherigen, unter den verschiedensten Abänderungen angestellten Versuche, waren keineswegs geeignet, den ziemlich dunklen Gegenstand unserer Untersuchung aufzuhellen, und ich beschlofs daher, da die Young'schen Beobachtungen immer weniger mit den meinigen übereinstimmten, die wunderbaren Töne von ihrem ersten Entstehen an, ohne Rücksicht auf fremde Erfahrungen, zu verfolgen. Vor allem war die Kraft des Windstofses und sein Verhältnifs zum erscheinenden Aeolstone aufzusuchen, wozu ich mich folgender Vorrichtung bediente.

Ich nahm alle Saiten von meiner Aeolsharfe bis auf eine, schon oben beschriebene hinweg, und hing neben ihr eine Parallelogramm von 10 Baier'schen Zoll Länge und 3 Zoll Breite an feinen Seidenfäden in der Art auf, dafs die Fläche des Parallelogramms mit dem Längenschnitte der Saite in einer Ebene lag, auf welcher die Richtung des Windstofses vertical war. Der Leser wird leicht bemerken, dafs diefs pendelartig schwingende Parallelogramm ein Anemometer zu bilden bestimmt war, von der Art, von welcher wir ein ähnliches in Lichtenberg's Magazin für das Neuste der Physik u. s. f. abgebildet finden, nur mit dem Unterschiede, dafs der Gradbogen, welcher die Winkel angab, bis zu welchen das Instrument vom jedesmaligen Luftstofse gehoben wurde, nicht durch das Parallelogramm ging, sondern ihm zur Seite angebracht wurde, um jede lästige Friction oder andere Störungen, so viel als möglich zu vermeiden. Neben diesen war eine gewöhnliche Windfahne, mit einem Lind'schen Anemometer versehen, angebracht, so wie eine verticale Drehwaage, den Winkel zu messen,

den die Directionslinie des Windes mit dem Horizont machte. Die Länge der Saite war, wie schon bemerkt, 2 Schuh, ihre Dicke 0,02 Schuh; ihre Spannung das kleine *g* des hiesigen Orchesters.

Sobald sich der Wind erhob und der parallelogrammatische Windflügel einen Bogen von 5 Graden abschnitt, erschien der Grundton der Saite, und zwar so rein und ohne alle mitklingenden Nebentöne, die bei jeder gewöhnlichen Art, die Töne zu erregen, mit dem Grundtone immer zugleich erscheinen, dafs ein ungeübtes Ohr, welches ihn mit dem entsprechenden Tone des Piano-Forte verglich, ihn anfangs um eine ganze Octave tiefer hielt, und sich nicht genug wundern konnte, dafs die Aeolsharfe auch tiefere, als ihre Grundtöne, hervorzubringen vermöchte.

Sobald das Anemometer auf 10 Grade stieg, erschien die Quinte des Grundtones eben so rein und bestimmt ohne mitklingende höhere Octave u. s. f.

Es erscheint hier die erste Anomalie, die sich aus den Theilschwingungen der Saiten nicht mehr erklären läfst. Um die Quinte zum Grundtone hervorzurufen, müssen nach den aliquoten Theilschwingungen der Saite zwei Drittheile ihrer Länge schwingen; wogegen das dritte Drittheil der Saite die höhere Octave der Quinte geben mufs. Die Theorie sowohl als der schärfere Calcul beweisen die Unmöglichkeit des Zugleichseyns zweier Schwingungen der Art an einer und der nämlichen Saite. Das Gleiche findet sich durch die Erfahrung bestätigt. Man versuche nur, und rufe durch Untersetzen eines die Saite am Ende ihres ersten Drittheils leise berührenden Steges einen Schwingungsknoten hervor, und streiche hierauf die Saite transversal, wie gewöhnlich, mit dem Bogen. Setzt man den Bogen zwischen zwei Schwingungsknoten der Saite an, so ertönt sogleich regelmäfsig die nächst höhere Octave der Dominante. Streicht man über einem Schwingungsknoten selbst, so erfolgt gar kein Ton; nie aber

wird es gelingen zwei Drittheile der Saite auf diese Art zum tönen zu bringen, dafs sie die nächste Quinte zum Grundtone gebe. Streicht man so leise als möglich, dafs der Bogen nur wie ein leichter Hauch die Saite berührt, oder bläst so stark auf die Saite, dafs sie zum Tönen kömmt, so erscheint zwar der zwei Drittheilen der Saite entsprechende Ton; allein das dritte Drittheil der Saite bleibt nun ganz in Ruhe, da man es festhalten kann, ohne dafs der Ton dadurch gestört würde. Die Saite aber, welche dem Winde ausgesetzt die Dominante ihres Grundtones giebt, ist an allen Stellen zugleich in Schwingung, und man mag sie berühren wo man immer will, dieser Ton (die Dominante) wird augenblicklich verschwinden, selbst in dem Falle, wenn man, durch Berührung eines Schwingungsknotens der Saite, dieselbe zuerst in entsprechende aliquote Theile getheilt zu haben scheint. Beobachtungen dieser Art wurden unzähligemal wiederholt, und es ist nicht wohl möglich, dafs eine Täuschung dabei statt gehabt haben sollte, so paradox diefs Phänomen auch erscheinen mag.

Sobald das Anemometer 15 Grade zeigte, erschien die Octave der Tonica $\bar{g}$; bei 25 Graden die Octave der Dominante $\bar{\bar{d}}$; bei 30 Graden die 7 der Tonica; bei 35 die Doppel-Octave des Grundtones; bei 40 Graden die Octave der 9. — Der Windflügel mochte übrigens durch die Gewalt des Luftstofses auf irgend eine beliebige Höhe gehoben werden, so erschien während seines Steigens, so lange kein Ton, bis er das Maximum seiner Höhe für den Augenblick erreicht hatte; beim Zurücksinken des Flügels hingegen, das eine viel längere Zeit als seine Erhebung nöthig hatte, erschienen die Töne höherer Ordnung absteigend und dem jedesmaligen Grade genau entsprechend, über welchem der Flügel sich im Augenblicke befand. Dabei ist zu bemerken, dafs im Aufsteigen des Flügels die Terze zum Grundtone niemals, wohl aber die Octave zur Terz im Zurücksinken des Flügels erschien.

Die Reihe der Töne während des Zurücksinkens des Flügels war also folgende: entweder $\overline{\overline{f}}\ \overline{\overline{d}}$; oder $\overline{\overline{f}}\ \overline{\overline{d}}\ \overline{h}\ g$; oder $\overline{\overline{f}}\ \overline{\overline{d}}\ \overline{h}\ \overline{g}\ g$; oder $\overline{\overline{g}}\ \overline{\overline{f}}\ \overline{\overline{d}}\ \overline{h}\ g$; oder $\overline{\overline{a}}\ \overline{\overline{g}}\ \overline{\overline{f}}\ \overline{\overline{d}}\ \overline{h}\ g$.

Aus den Graden, auf welche der Windstofs den Flügel hob, berechnete ich nach der bekannten Kästner'schen Formel, die im 6sten Bande des Gotha'schen Magazins für Physik, 3tes Stück, p. 84., zu finden ist; nämlich $v = \frac{Q}{M \,.\, a^2} \cdot \frac{\sin \zeta}{\cos \zeta^2}$; wo bei v die Gewalt des Luftdruckes, $Q = 760$ Gran das Gewicht des Flügels, $M =$ dem Gewichte eines Cubikfufses atmosphärischer Luft $= \frac{7}{80}$ Pfund, was bei der Unvollkommenheit der ganzen, bei diesen Rechnungen anwendbaren Methode hinreichend genau ist, und a^2 den Inhalt der Fläche des Flügels bedeutet. Aus dem Ergebnisse dieser Formel wurde dann die Geschwindigkeit des Windes $c = 2\sqrt{(g \,.\, v)}$ gefunden, wobei $g =$ der Höhe des Falles zu 15,625 angenommen wurde, woraus sich dann folgendes Resultat ergab.

Grade der Elevation	Geschwindigkeit des Windes	Aeolstöne	Schwingungszahlen	Aliquote Saitentheile
5°	5,99	g	191,8	1
10	9,24	$\overline{d}$	255,6	$\frac{2}{3}$
15	11,20	$\overline{g}$	383,6	$\frac{1}{2}$
20	13,24	$\overline{h}$	450,0	$\frac{2}{5}$
25	15,28	$\overline{\overline{d}}$	511,2	$\frac{1}{3}$
30	17,48	$\overline{\overline{f}}$	609,8	$\frac{64}{243}$
35	19,78	$\overline{\overline{g}}$	767,2	$\frac{1}{4}$
40	22,44	$\overline{\overline{a}}$	774,8	$\frac{2}{9}$

Die Höhe des jedesmal erscheinenden Tones ist also durchaus so ziemlich der Schnelle des Luftstromes proportional, und der Wind durchläuft fast $\frac{1}{3}$ Zoll, während

die Saite, wenn sie ihre Tonica giebt, eine Schwingung vollendet, und einen solchen Raum etwa würde auch in der nämlichen Zeit ein freifallender Körper zurücklegen.

Noch ist zu bemerken, daſs die oben angeführten Resultate die Frucht zahlreicher Beobachtungen sind; denn es ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft, den jedem Tone entsprechenden Winkel in dem Augenblicke seines Entstehens mit der gehörigen Genauigkeit abzulesen, da nicht bloſs die Art des Windes, sondern die absolute Spannung der Luft selbst, wesentlichen Einfluſs auf die Bildung der Töne hat. Ist jedoch einmal der Winkel bekannt, unter welchem die Saite ihre Tonica angiebt; so befolgen die Winkel, unter welchem die übrigen Töne erscheinen, immer ihr ursprüngliches, oben bemerktes Verhältniſs. Es ist schon bemerkt worden, daſs zur Hervorbringung der Aeolstöne der Luftstrom nicht unumgänglich nothwendig die Breite der Seitenlänge haben müsse, und ich will deſshalb hier noch erinnern, daſs man die Breite des Luftstromes selbst bis auf ein Viertel der Saitenlänge beschränken könne; daſs es völlig einerlei sey, auf welchen Saitentheil dieser Luftstrom treffe, und daſs die Winkel, unter welchen bei so beschränktem Luftstrome die Töne erscheinen, sich umgekehrt wie die Breiten des Luftstroms verhalten. Hat man sich übrigens eine gewisse Fertigkeit in Beobachtung des Flügels errungen, so kann man aus dem Stande desselben jeden Ton, der eben diesem Stande entspricht, genau voraus bestimmen, oder auch die Saite mittelst eines Kartenblattes oder dergleichen in die dem Winkel entsprechenden aliquoten Theile theilen. Der Ton wird unter diesen Umständen sogleich erscheinen, aber auch sogleich wieder aufhören, sobald der Windflügel seinen Stand verändert, und nur dann wieder erscheinen, wenn der Flügel den diesem Tone zugehörigen Winkel bildet. Bei allen diesen durch den Stoſs der Luft erregten Aeolstönen war durchaus keine durch Instrumente meſsbare Transversal-

Schwingung zu bemerken, obgleich der Ton gar oft so intensiv war, daſs er durch zwei wohl verschlossene Zimmer sehr deutlich zu hören war. Ich brachte ferner die Saite zwischen zwei Micrometerschrauben, deren Spitzen nur mehr um $\frac{1}{1000}$ Theil eines Zolles entfernt waren, und setzte sie so dem Winde aus; allein die Töne erschienen ungestört und verschwanden erst bei der unmittelbaren Berührung der Saite durch die Schraubenspitzen. Aus allem bisher erwähnten läſst sich klar einsehen, daſs alle diese Erscheinungen aus dem bisher beobachteten Verhalten tönender Saiten sich nicht genügend erklären lassen; bei näherer Beobachtung jedoch werden wir bemerken, daſs die Aeolstöne am meisten mit den Schwingungen tönender Luftsäulen Aehnlichkeit haben, und daſs eine Saite, welche einen Aeolston von sich giebt, in gewissen Fällen das sey, was wir eine überblasene Orgelpfeife nennen, wie wir es in folgender Untersuchung darzuthun bemüht seyn werden. Kein Körper, den wir als ungetheiltes Ganze betrachten, wird, auch noch so schnell bewegt, in's Tönen gerathen, und der Ton, den ein schwingender Körper hervorbringt, ist nur die Summe gleichzeitiger Schwingungen unendlich kleiner Theile des Körpers, welche mit den Schwingungen der Saite, als ein Ganzes betrachtet, in keinem nothwendigen Zusammenhange stehen, und es giebt ursprünglich nur eine Schwingungsart; denn alle die sogenannten bis jetzt bekannten transversalen, longitudinalen und rotirenden Schwingungen beruhen nur auf der verschiedenartigen Modification, unter welchen die eine Grundkraft eines elastischen Körpers afficirt wird.

Es giebt nur eine Art, einen tonfähigen Körper zum Tönen zu bringen, nämlich, wenn man irgend einem beliebigen Theile des Körpers, oder dem ganzen Körper zugleich, so lange schnell auf einander folgende Stöſse in der Art mittheilt, daſs nur allein alle Molecule desselben in gleichzeitige Bewegung gerathen. Die gleichzeitige

Bewegung aller dieser unmeſsbar kleinen Theile steht aber mit der schnellen Folge der erregenden Stöſse immer in geradem Verhältnisse, und alle tonfähigen Körper sind bei einer stets sich gleichbleibenden Länge, Spannung, Ausdehnung und Elasticität fähig, alle natürlichen Töne hervorzubringen: denn der höhere oder tiefere Ton richtet sich einzig und allein nach der schnellern oder langsamern Folge, oder der gröſsern oder geringern Gewalt der Stöſse.

Bei Blasinstrumenten verrichtet das Geschäft des Stoſsens die aus einer schmalen Ritze auf das Labium des Instrumentes stoſsende Luftschicht. Die durch die Reaction des unelastischen Labiums in Pulsation versetzte Luftschicht wirkt auf den dem Labium am nächsten liegenden Querdurchschnitt der Luftsäule, wodurch die ganze Säule wie eine Saite in Bewegung geräth. Wird jedoch das Labium so verfertigt, daſs es verschiedenartig gespannt werden kann, so erfolgt auch der Ton bei unveränderter Schnelligkeit des Windes ebenfalls im Verhältnisse der Spannung des Labiums, welche wieder, so wie der auf diese Art hervorgebrachte Ton, ganz der Schnelligkeit der Pulsation proportional ist, in welche die Luftschicht durch die verschiedene Reaction des verschiedenartig gespannten Labiums versetzt wird. Daher giebt es bei Blasinstrumenten, wo bei der gewöhnlichen Art, sie zu behandeln, alle Schwingungsbedingungen noch in ihrer am wenigsten verunstalteten primitiven Form vorherrschen, kein eigentliches durch die gröſsere oder geringere Gewalt des erregenden Körpers hervorgebrachtes Schwellen oder Nachlassen des Tones, kein Forte und Piano; denn der verstärkte Wind bringt bei allen Blasinstrumenten ohne Ausnahme sogleich eine Erhöhung des Tones oder sogar unsere Aeolstöne hervor; ja bei cubischen Pfeifen, wo der Stoſs die ganze Länge der Luftsäule trifft, lassen sich sogar durch gehöriges, genau gemessenes Verstärken des Windes, alle Töne innerhalb

einer Octave hervorbringen. Auf dieser Maxime beruht die Kunst des Flötenspielers, einen Ton schwellen oder auch abnehmen zu lassen. Da nämlich ein verstärkter Luftstrom den Ton augenblicklich erhöhen würde, so muſs man durch das verminderte Volumen des Luftstromes, den man in's Instrument stöſst, den Ton gerade um so viel herabzuziehen suchen, um wie viel ihn die verstärkte Kraft des Luftstromes erhöht haben würde, und dieſs ist einzig und allein das Geschäft der Lippen.

Bei Saiten hingegen verrichtet dieſs Geschäft *) die Transversal-Schwingung der Saite selbst, welche Transversal-Schwingung von ihrer Spannung, Elasticität und Dicke abhängt, und darum giebt eine Saite, die sich selbst zum Tönen bringt, natürlich nur immer einen Ton von sich, sie mag von schnellen oder langsamen Stöſsen afficirt werden, weil die Anzahl der Stöſse, welche das wechselseitige Zusammendrücken oder Ausdehnen der *kleinsten Theile* der Saite in sich selbst hervorbringen, immer von ihrer Transversal-Schwingung abhängt, und sich nie ändern kann, so lange die Schwingungszahl der Saite dieselbe ist. Soll sich darum die Saite selbst in eine Schwingung versetzen, welche einen höhern Ton bedingt, so muſs ich sie dazu durchaus durch leises Berühren am Endpunkte einer ihrer aliquoten Theile zwingen. Der Violinbogen hat bei unsern gewöhnlichen Instrumenten darum nichts zu thun, als die Saite aus ihrer geraden Lage zu reiſsen. Ist auf diese Art das Gleichgewicht zwischen den spannenden Kräften und der Elasticität der Saite aufgehoben, so erregt die Saite durch das lebhafte Zusammenschnellen ihrer Moleculartheilchen den der Schnelligkeit dieses Zusammenstoſsens entsprechenden Ton, und die Bestimmung des Violinbogens ist darum nur, die ganze Saite jederzeit, wenn sie ruhen will, wieder aus ihrer geradlinigen Lage zu reiſsen, und sie in Schwingung

*) Ihre kleinsten Theile nämlich durch Stöſse in Bewegung zu setzen.

zu erhalten, so lange der Ton dauern soll. Der Bogen verhält sich also in diesem Falle nur *passiv* in Betreff der Tonhöhe; *activ* hingegen, wenn er als die Höhe des Tones bedingend in Wirkung kömmt. Und diefs ist der Fall, wenn die Saite in der Art zum Tönen gebracht wird, dafs ihr Ton ganz *unabhängig von ihren Transversal-Schwingungen* erscheint.

Man bewirkt diefs am besten, wenn man sich übt, den Bogen so leise über die Saite zu führen, dafs er ihr wohl Stöfse mittheilt, ohne sie ihrer ganzen Länge nach in Schwingung zu versetzen. Diefs gelingt vorzüglich, wenn der Ungeübte den Bogen dicht am Stege einer etwa zwei Schuh langen, ein Drittheil Linie dicken in's *g* gestimmten Saite. aufsetzt, und so leicht als möglich und in einem immer gleichen Zuge zu streichen anfängt. Der erscheinende Ton richtet sich dann ganz nach der Stärke oder Schnelligkeit des Striches, und man kann alle Töne, welche eine Saite mittelst des Windes giebt, und noch die meisten dazwischen und höher liegenden Töne auf diese Art sehr leicht erhalten. Wenn man den Bogen beim Frosche aufsetzt, und so im raschen Zuge bis an seine Spitze über die Saite führt, so wirkt der Bogen als ein immer kürzer werdender Hebel der ersten Art, und nach Mafsgabe seines immer schwächer werdenden Druckes (der indefs in seinem höchsten Grade sehr leicht seyn, und mit der Hand regulirt werden mufs) erscheinen alle harmonischen Töne von ihrer gröfsten Höhe, bis zur möglichsten Tiefe, und man hat sogar alle möglichen Töne so sehr im Bogen, dafs man bei hinlänglicher Fertigkeit auf einer stets gleich langen Saite bei unveränderter Spannung sogar nicht unangenehme Melodien spielen kann. — Die Schwingungen jener Molecule, welche der Bogen unmittelbar berührt, laufen dabei in dem nämlichen Zeitraume, in welchem die Saite eine Schwingung vollbringen würde, an's entgegengesetzte Ende der Saite, und werden dort reflectirt, so dafs es scheint,

als entstünde der Ton an dem, dem gestrichen, entgegengesetzten Ende der Saite.

Ich mufs hier noch einmal bemerken, dafs bei allen diesen Versuchen der Bogen nur wie ein leiser Hauch über die Saite geführt werden darf, und sobald der Grundton der Saite allein oder mit einem der Aeolstöne zugleich gehört wird, war der Druck des Bogens schon zu stark. Hat man aber die Führung des Bogens einmal in seiner Gewalt, so wird man staunen, welch' eine reizende Folge von Tönen auf einer einzigen Saite hervorgebracht werden kann. Die Töne sind auf diese Art denen der Aeolsharfe so täuschend ähnlich, dafs sie durch das Gehör nicht von einander unterschieden werden können.

Läfst man mit dem Aeolstone den Grundton der Saite zugleich ertönen, so gelingt es oft eine Folge von Accorden hervorzubringen, die, wenn sie mit den einfachen Flötentönen in Verbindung gebracht werden, einen so eigenthümlichen Effect hervorbringen, dafs man bald eine leise Flötenmelodie, bald ferneres Glockengeläute, bald Harmonien einer entfernten Orgel zu hören glaubt.

Welch' bedeutenden Einflufs die Art des Striches auf Saiteninstrumenten habe, kann man daraus ersehen, wenn man statt der Pferdehaare eine gewöhnliche Violinsaite in den Bogen spannt, diese gleich den Pferdehaaren mit Kolophonium bestreicht, und sich derselben statt des gewöhnlichen Streichinstrumentes bedient. Der Ton, der auf diese Art der tongebenden Saite entlockt wird, richtet sich bei gehöriger Vorsicht nach dem Grade der Spannung der in den Bogen gespannten Saite, und Young hat die auf diese Art erregten und von dem Grundton der Saite oft sehr bedeutend abweichenden Töne schon bemerkt (siehe Gilbert's Ann. der Physik 22ster Band, p. 373.); allein er schrieb diese Töne den Schwingungen des Saitentheiles des Bogens zu, welches

sich zwischen dem einen Ende desselben und der gestrichenen Saite befand u. s. f.

Vergleichen wir all' diese Erfahrungen mit einander, so geht daraus hervor, dafs der Ton, den eine Saite giebt oder geben kann, von ihren Transversal-Schwingungen überhaupt ganz unabhängig sey; dafs ein und die nämliche Saite nach Maafsgabe des erregenden Körpers aller Töne des Tonsystemes fähig sey, sobald der hervorzubringende Ton von der Transversal-Schwingung der Saite nicht gestört wird, und dafs eben die Transversal-Schwingung der Saite das Erscheinen jedes andern höhern von ihrer Transversal-Schwingung unabhängigen Tones darum verhüte, weil sie der Saite eine von ihrer Schwingungszahl bedingte stets gleichförmige Anzahl von Stöfsen mittheilt, die so lange Norm für den Ton bleiben, als sie von der äufsern erregenden Kraft nicht überwältigt werden; diefs lehrt ein Versuch mit obiger in den Bogen gezogenen und hinlänglich straff gespannten Saite, welche, wenn sie einmal einen Grad der Spannung erreicht hat, dafs ihre Schwingungen ein Multiplum der Schwingungszahl der tongebenden Saite sind, auch eine wirklich in Transversal-Schwingungen versetzte Saite sogleich in ein ihrer Schwingung entsprechendes Verhältnifs umstimmt. Darum verschwindet auch ein von den Transversal Schwingungen der Saite unabhängiger Aeolston, sobald die erregende Ursache aufhört, wie diefs bei Blasinstrumenten der Fall ist, und die Fortdauer des Tones einer transversal-schwingenden Saite beruht nur auf der Fortdauer der erregenden Ursache, nämlich der Total-Schwingungen selbst, und verschwindet mit diesen.

Die Bewegung der tönenden Körper beruht blofs auf einem wechselweisen Zusammenpressen und wieder Ausdehnen der Molecule nach der Längenaxe der Saite, und die comprimirten Theile der Saite kehren wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück, sobald der Druck nachgelassen hat.

Schon die Alten waren auf die Unabhängigkeit des Tones von den Schwingungen der Saite aufmerksam geworden, nur waren sie mit ihren Begriffen aus Mangel hinreichender Beobachtungen nicht in's Reine gekommen. So erklärt z. B., wenn wir die frühern Werke eines Mersennius u. s. f. übergehen, Musschenbroek in seiner *Introductio ad philosophiam naturalem Tom II. pag.* 906. unter andern: *Quando autem ita oscillatur, partes, quae inchorda recta, partibus impositae erant, jam in inflexa, longiori aliquantum ab invicem recedent; sed quoque compinguntur, decrescente chordae crassitie; redeunte jam chorda in priorem brevitatem, compressae simul laxantur partes, increscitque crassities, adeo ut partim ad se accedant in abbreviatione, partim recedant in incremento crassitiei: ab hoc duplici motuum genere non editur a corporibus sonus. Verum si chorda a corpore quodam duro percutiatur in intermedio loco, ut partes alio adhuc tremulo motu in superficie agitentur, a quibus superficies exasperatur, nonnullis partibus subsidentibus, aliis exsultantibus, sonus fit, qui durante hoc tremore perstat.* Ihm entgegnet Gabler in seiner Abhandlung: «*Der Instrumentalton*» sehr wahr, dafs eine mit dem Finger angezogene und losgelassene Saite dennoch blofs durch diese ihre Schwingung in's Tönen gerathe, dafs also die Schwingungen der Saite mit den Bebungen ihrer kleinsten Theile in wechselseitiger Beziehung stehen müfsten; aber auch er, so wie alle nachfolgenden Physiker, vermochten sich kein Tönen der Saite ohne eine Schwingung derselben in Ganzen oder in Theilen zu denken, da doch die Urform aller Schwingungen, nämlich die longitudinalen, der Sache so nahe führten.

Musschenbroek macht in Betreff dieser Schwingungen nicht weit von obiger Stelle, nämlich §. 2194., schon folgende merkwürdige Bemerkung: *Prout nervus supra Violam tensus a plectro varia directione, vel nor-*

mali, vel obliqua percutitur, alius auditur tonus, qui non ab oscillationibus pendere videtur diversis, quam quidem ab alio tremore partibus inducto: nisi forte et oscillationes et tremores tum differant.

Vergleicht man die Elasticität oder Rigidität der Saiten und elastischen Stäbe mit einander, und sieht die der durch eigene Steifheit elastischen Körper als positiv an, so können wir füglich die Elasticität der durch Spannung elastischen Körper negativ nennen, und der Ausdruck $N = E$ kann auf alle möglichen Fälle, durch welche ein Ton hervorgebracht wird, angewandt werden. Wenn wir eine Saite bei gleicher Spannung um ihre Hälfte verkürzen, so werden sich die Molecule der Hälfte dieser Saite, wenn sie zu schwingen anfangen soll, um einen nochmal so grofsen Raum von einander entfernen müssen, als diefs früher bei der noch einmal so langen Saite geschah, und darum wird auch die Zahl der Schwingungen noch einmal so grofs ausfallen als vorher.

Wird ein durch eigene Steifheit elastischer Stab um die Hälfte verkürzt, so wird zur Bewegung der Hälfte eine doppelt so grofse Kraft erforderlich seyn, da nicht nur allein die kleinsten Theilchen des Stabes auf der einen Saite sich auf eine nochmal so grofse Entfernung bewegen müssen, sondern da zugleich auf der andern concaven Saite des schwingenden Stabes diese kleinsten Theilchen noch einmal so stark zusammengeprefst werden. Beide Bewegungen durch Ausdehnung und Zusammendrückung, durch Repulsion und Attraction der Materie bedingt, fallen zusammen, und verdoppeln einander. Bei schwingenden Saiten wirkt auf ihre Schwingung nur eine Kraft, nämlich die Attraction, da keine Zusammen drückung statt findet, welche durch ihre Dauer der Attraction das Gleichgewicht halten könnte.

Ein noch einmal so dicker Stab giebt darum einen doppelt so hohen, eine noch einmal so dicke Saite von einem immer gleichen Gewichte gespannt, giebt einen

noch einmal so tiefen Ton. Ebenso steht der Ton einer gespannten Saite mit dem eines elastischen Stabes von gleicher Länge in einem geraden Verhältnisse, und der Stab mufs die Saite um so viel an Dicke übertreffen, als seine Elasticität die der gespannten Saite übertrifft, und die erscheinenden Töne stehen dann im umgekehrten Verhältnisse zu der Elasticität der beiden Körper. Alle bis jetzt bekannten Schwingungen beruhen immer auf einem und dem nämlichen Grunde, und es ist sehr leicht möglich einen algebraischen Ausdruck für alle möglichen Schwingungen zu finden, wie ich an einem andern Orte darzuthun gesonnen bin.

Wenn wir die Saite unserer Aeolsharfe in dem Augenblicke denken, in welchem ein Windstofs sie trifft, und uns noch überdiefs die in ihrer ganzen Länge zugleich gestofsene Saite als ein Conflict sphärischer Körper vorstellen, so wird erstens der Stofs nicht nöthig haben von einem Punkte der Saite aus ihre ganze Länge, so lange vorwärts und rückwärts zu durchlaufen, bis immer ein gleich grofser sogenannter Wellenberg einem gleich grofsen Wellenthale begegnet, sondern es wird eine sogenannte stehende Schwingung im Augenblicke des Stofses erscheinen. Ueberhaupt verhalten sich der Windstofs und die Saite zu einander wie ein bewegter elastischer Körper zu einem unbeweglichen elastischen Hindernisse. Nach dem Stofse würden die anstofsenden Lufttheilchen nahe mit der Geschwindigkeit zurückgehen, mit welcher sie die Saite trafen; aber sie werden von den nachfolgenden Luftstöfsen verdrängt und gezwungen zu beiden Seiten der Saite auszuweichen, während im zweiten Zeittheilchen ein neuer Antheil Luft die Saite stöfst, und die nämliche Wirkung wieder hervorbringen mufs. Auf solche Weise übt der continuirliche Luftstrom eine Reihe von Stöfsen auf die Saite aus, welche dadurch, wie durch den leisen Bogenstrich in ihren Moleculartheilchen in Longitudinal-Schwingungen versetzt und zum Tönen gebracht wird;

auf

auf keine Art dürfte es aber denkbar seyn, durch einen dauernden Luftstrom eine gespannte Saite in irgend eine dem Drucke entsprechende Krümmung zu versetzen, und sie darin auch nur einen Augenblick zu erhalten.

Versetzt man die Saite also in Transversal-Schwingungen, so werden durch diese die eigentlich tongebenden longitudinalen Schwingungen hervorgerufen, und die Saite verstummt erst dann, wenn diese erregende Transversal-Schwingungen aufgehört haben zu wirken. Daſs aber der Ton einer schwingenden Saite nicht durch ihr schnelles Durchschneiden der Luft absolut entstehe, beweist schon der Umstand, daſs, wenn man eine gespannte Saite in einem beliebig weiten Bogen auszieht, und dann auf irgend ein Hinderniſs ihrer Bewegung aufschnellen läſst, noch ehe sie ihre geradlinigte Lage erreicht hat, durchaus kein Ton oder etwas ähnliches zum Vorschein kömmt. Befindet sich hingegen das Hinderniſs auch nur um ein Geringes jenseits der Längenaxe der Saite, versteht sich in der Bahn derselben, daſs sie also in dem Indifferenz-Punkte ungehindert angekommen ist, in welchem sie ruhen würde, wenn sie nicht durch die beschleunigte Bewegung in der ersten Hälfte ihrer Bahn eine neue Geschwindigkeit erhalten hätte, welche sie, wie bekannt, nöthigt, gleich einem Pendel, ihre Bewegung in gleichem Maaſse auf der andern Seite ihres Ruhepunkts fortzusetzen; so erfolgt jederzeit sogleich der der Saitenlänge und Spannung entsprechende Ton, der also durchaus nur durch das Oscilliren der sich zusammenziehenden Saitentheilchen, wie schon bemerkt worden ist, entstehen kann. Diese Bewegung wiederholt sich bei einer schwingenden Saite so oft, als sie durch ihren Meridian geht, worauf sich also die Dauer ihres Tones gründet.

Wir haben oben das Entstehen der Töne durch die Oscillationen erklärt, in welche die Saite nach ihrer Längenaxe durch das plötzliche in sich selbst Zusammenziehen der in einem Bogen ausgedehnten schwingenden Saite

geräth. Wir wollen hier, um allen Mifsverständnissen vorzubeugen, nur noch hinzusetzen, dafs, so wie die Saite transversalschwingend eine einfach beschleunigte Bewegung erhält, eben so auch die Saitentheilchen bei ihrem longitudinalen Zusammenschnellen sich mit beschleunigter Bewegung so lange einander nähern, bis die Spannung der Saite ihnen das Gleichgewicht hält. Der Moment aber, in welchem beide Kräfte einander ausgleichen, bildet eine Gröfse, welche die der ursprünglichen Spannung nothwendig um etwas übertreffen mufs. Sobald also die durch die beschleunigte Bewegung erzeugte Geschwindigkeit wieder $=0$ geworden ist, kehrt auch die Saite wieder zu ihrem alten Grade der Spannung zurück, wodurch ein wechselseitiges Ausdehnen und Zusammenziehen der kleinsten Theilchen der Saite, und also unsere bekannte Längenschwingung entsteht. Auf diese Art geräth eine gespannte Saite in's Tönen, wenn sie plötzlich zu einem geringern Grade der Spannung nachgelassen wird, oder wenn man den kürzern Saitentheil zwischem dem Stege und dem Sattel niederdrückt und dann plötzlich losschnellen läfst, wodurch der längere Saitentheil auf gleiche Art zum Tönen gebracht wird, was auch jeder Stofs des Instruments auf eine harte Unterlage bewirkt, der mit der Längenaxe der Saite parallel läuft. Zum Schlusse will ich nur noch bemerken, dafs man sich vielleicht von der eigentlichen Schwingung der Saite sehr einfach überzeugen könnte, wenn man einen Faden von beliebigem Durchmesser mit einer einfachen Schlinge um die Saite knüpft, und die beiden Enden des Fadens, etwa eine Linie breit von der Saite abschneidet. Die Schlinge darf jedoch nur so lose gezogen werden, dafs sie sich ungehindert an der Saite auf und ab bewegen kann. Dreht man hierauf die beiden hervorstehenden Endchen des Fadens so, dafs sie einander gegenüber stehen, sich jedoch unter einem nicht zu spitzigen Winkel gegen die Saite neigen, und versetzt die Saite auf eine beliebige Art in

Schwingung, so wird die Schlinge nach der Richtung dei Fadenendchen in einer raschen drehenden Bewegung aufwärts oder abwärts laufen u. s. f. Ich glaube somit genug gesagt zu haben, dafs Andere im Stande sind den interessanten Gegenstand durch weitere Versuche näher zu beleuchten oder zu berichtigen. Gegenwärtig habe ich diesen Gegenstand, so wie andere sich darauf beziehende akustische Erfahrungen, einem möglichst scharfen Calcul unterworfen, dessen Ergebnisse ich nach seiner Vollendung und Berichtigung später bekannt zu machen gesonnen bin.

VII. *Ueber das Gesetz der partiellen Polarisation des Lichts durch Reflexion;* *von D. Brewster.*

(*Philosoph. Transactions, f.* 1830, *Pt.* 1. *p.* 69.)

Im Jahre 1815 theilte ich der K. Gesellschaft über die Polarisation des Lichts durch successive Reflexionen eine Reihe von Versuchen mit, welche den Keim zu denen enthält, deren Resultate ich gegenwärtig zu erläutern beabsichtige.

Aus diesen Versuchen ging hervor, dafs ein gegebener Lichtbündel unter jedem Einfallswinkel vollständig polarisirt werden kann, sobald er nur eine hinlängliche Zahl von Reflexionen erleidet, gleichviel ob die Winkel sämmtlich gröfser oder sämmtlich kleiner, oder auch zum Theil gröfser und zum Theil kleiner als der Winkel des Polarisationsmaximums sind. Es war kaum möglich, sich der Folgerung zu enthalten, dafs das Licht, welches bei der ersten Reflexion nicht polarisirt worden ist, bei jeder Einwirkung der reflectirenden Kräfte eine physische Veränderung erlitten habe, durch welche es dem Zustande

der vollständigen Polarisation immer näher und näher gebracht werde. Diese Meinung, welche ich immer für beweisbar gehalten habe, ist mehreren Physikern unter einem anderen Lichte erschienen. Geleitet vermuthlich durch ein experimentelles Resultat, das ihr scheinbar, aber nicht wirklich widerspricht, sind die HH. Young, Biot, Arago und Fresnel auf der ursprünglichen Meinung von Malus beharrt, dafs die reflectirten und refrangirten Lichtbündel theils aus gänzlich polarisirtem und theils aus natürlichem Lichte bestehen; und dieser Meinung ist auch neuerlich Hr. Herschel beigetreten.

Unter diesen Umständen bin ich oft mit erneutem Eifer zu der Untersuchung zurückgekehrt; allein obgleich die häufige Wiederholung meiner Versuche mich immer mehr und mehr von der Wahrheit meiner Schlüsse überzeugt hat, so bin ich doch erst seit Kurzem im Stande gewesen, den Gegenstand in ein genügendes Licht zu setzen, und ihn mit allgemeinen Gesetzen zu verknüpfen, welche diesem Hauptzweig der Polarisationslehre eine mathematische Form geben.

Angenommen ein Bündel natürlichen Lichtes sey durch die Wirkung eines doppelt brechenden Krystalls in zwei rechtwinklich gegen einander polarisirte Bündel getheilt, und diese gingen in umgekehrter Richtung durch den Krystall zurück, so ist klar, dafs das ausfahrende Licht im natürlichen Zustande seyn wird. Untersuchen wir den so wieder zusammengesetzten Lichtbündel oder einen anderen, der aus zwei rechtwinklich polarisirten und einander deckenden Bündeln besteht, so finden wir, dafs sie sich bei jeder Analyse genau wie gewöhnliches Licht verhalten; wir sind demnach berechtigt, solch einen Bündel als den Repräsentanten von natürlichem Lichte anzusehen, und das, was für den einen erwiesen werden kann, auch als wahr für den andern anzunehmen.

Um diesen Satz auf die Zerlegung der durch Reflexion erzeugten Erscheinungen anzuwenden, brachte ich

die Polarisationsebenen des zusammengesetzten Lichtbündels in die Reflexionsebene; allein obgleich diefs zu einigen interessanten Schlüssen führte, entwickelte es doch kein allgemeines Gesetz. Ich kam hienach auf den Gedanken, die Reflexionsebene den rechten Winkel zwischen den beiden Polarisationsebenen halbiren zu lassen; und hiebei entdeckte ich bei verschiedenen Einfallswinkeln eine Reihe symmetrischer Erscheinungen, welche ein neues Licht auf den ganzen Gegenstand warfen.

Um diese Resultate zu erläutern, mögen *AB* Fig. 9. Taf. I. zwei durch doppelte Brechung von einander getrennte und rechtwinklich gegen einander polarisirte Lichtbündel vorstellen; *ab* und *cd* seyen die Richtungen ihrer Polarisationsebenen, die den rechten Winkel *aec* bilden; *MN* sey die Reflexionsebene auf der Oberfläche von Tafelglas, welche den Winkel *aec* halbirt, so dafs die Ebenen *ab* und *cd* die Winkel +45° und —45 mit der Ebene *MN* bilden. Endlich mag ein Kalkspath-Rhomboëder seinen Hauptschnitt in der Reflexionsebene liegen haben.

Bei einer Incidenz von 90°, gerechnet von dem Perpendikel, erleiden die reflectirten Bilder von *A* und *B* keine Veränderung, der Winkel *aec* ist noch ein rechter, und die vier Lichtbündel, welche vom Kalkspath gebildet werden, sind alle von gleicher Intensität. So wie man indefs den Einfallswinkel verringert, wird auch der Winkel *aec* kleiner, und das gewöhnliche und ungewöhnliche Bild von *A* und *B* werden an Intensität verschieden. Bei einer Incidenz von 80° ist der Winkel *aec* statt 90° nur 66°; bei 70° beträgt er nur 40°, und bei 56°45′, dem Winkel des Polarisationsmaximum, ist er Null, d. h. die Polarisationsebenen *ab* und *cd* sind nun parallel. Unterhalb dieses Winkels, bei 50° z. B., neigen die Axen wiederum gegen einander und bilden einen Winkel von 22°; bei 40° bilden sie den Winkel von 50°, und endlich bei 0°, oder bei senkrechter Incidenz, sind

sie wieder auf ihre ursprüngliche Inclination von 90° zurückgebracht. Stellt *MN* den Quadranten der Incidenz vor, von 90° bei *M* bis 0° bei *N*, so zeigen die Curven 90°,0° die allmähligen Veränderungen in der Lage der Polarisationsebenen, welche Tangenten der Curve sind für die Incidenz, die irgend einem Punkte dieser Curve entspricht.

Wendet man statt des Glases eine Diamantfläche an, so ist die Neigung der Polarisationsebenen *ab*, *cd* auf 46° reducirt bei der Incidenz von 80°; auf 8° bei der Incidenz 70°; und bei 67°43′ werden die Axen parallel.

So verhält es sich mit der Wirkung der reflectirenden Kräfte auf *A* und *B* einzeln genommen; betrachten wir sie nun als übereinanderliegend und natürliches Licht bildend. Bei 90° und bei 0° Incidenz bewirken die reflectirenden Kräfte keine Aenderung in der Neigung der Polarisationsebenen; allein bei 56°45′ beim Glase, oder bei 67°43′ beim Diamant werden die Axen aller Partikel in Parallelismus mit der Reflexionsebene gebracht; und wenn man also das Bild, welches sie geben, durch ein Kalkspath-Rhomboëder betrachtet, werden sie alle in das gewöhnliche Bild übergehen, zum Beweise, dafs sie sämmtlich nach der Reflexionsebene polarisirt sind.

Alles diefs stimmt mit unseren bisherigen Kenntnissen völlig überein; allein wir sehen nun, dafs die totale Polarisation des reflectirten Bündels bei einem Winkel, dessen Tangente der Refractionsindex ist, durch eine Drehung der Polarisationsebenen um 45°, der einen von der Rechten zur Linken, der andern von der Linken zur Rechten, bewirkt wird. Sehen wir nun, was bei jenen Winkeln statt findet, bei denen der Bündel nur partiell polarisirt ist. Bei 80° z. B. beträgt der Winkel zwischen den Flächen *ab*, *cd*, 66°, d. h. jede der Polarisationsebenen ist aus der Neigung von 45° in die von 33° gegen die Reflexionsebene gedreht. Das Licht hat daher eine physische Veränderung sehr ausgezeichneter Art erlitten, in-

dem es jetzt weder natürliches noch polarisirtes Licht ist. Es ist nicht natürliches Licht, weil seine Polarisationsebenen nicht rechtwinklich gegen einander sind, und eben so wenig ist es polarisirtes Licht, weil diese Ebenen nicht parallel sind. Es ist vielmehr Licht, dessen physischer Charakter darin besteht, dafs die eine Hälfte desselben gegen die andere unter einem Winkel von 66° polarisirt ist. Es fragt sich nun, wie ein so charakterisirter Lichtbündel die Eigenschaften eines polarisirten Bündels zeigen kann, d. h. eines solchen, dessen Licht zum Theil nach der Reflexionsebene polarisirt ist, während der Rest den Zustand des natürlichen Lichts behalten hat. Diefs läfst sich einsehen, wenn man das zerlegende Rhomboëder mit seinem Hauptschnitt wiederum in die Reflexionsebene bringt, und durch dasselbe die Bilder A und B bei einer Incidenz von 80° betrachtet. Da die Axe von A um 33° gegen MN oder den Hauptschnitt des Rhomboëders neigt, so wird das gewöhnliche Bild von ihm viel heller als das ungewöhnliche, und die Intensität der beiden Bilder steht im Verhältnifs von $\cos^2 \varphi$ zu $\sin^2 \varphi$, wo φ der Neigungswinkel, also für den gegenwärtigen Fall 33° ist. Auf gleiche Weise wird das gewöhnliche Bild von B in demselben Verhältnisse heller als das ungewöhnliche Bild desselben, d. h. betrachtet man A und B als übereinanderliegend, so wird das ungewöhnliche Bild des bei 80° reflectirten Lichtbündels in dem Verhältnifs $\sin^2 33 : \cos^2 33$ schwächer als das gewöhnliche Bild. Allein diese Ungleichheit in der Intensität der beiden Lichtbündel ist genau die, welche ein zusammengesetzter Bündel, der theils nach der Reflexionsebene polarisirt wäre, theils aus gewöhnlichem Lichte bestände, hervorbringen würde. Wenn also Malus und seine Nachfolger den unter 80° reflectirten Lichtbündel analysirten, so konnten sie nicht anders als schliefsen, dafs er theils aus natürlichem, theils aus einem nach der Reflexionsebene polarisirtem Lichte bestände. Die Wirkung succes-

siver Reflexionen lieferte mir jedoch ein genaueres Zerlegungsmittel, in so fern sie mir bewies, dafs die Portion, welche für natürliches Licht gehalten wurde, wirklich eine physische Veränderung erlitten hatte, durch welche sie sich dem Zustande des polarisirten Lichtes näherte; wir sehen jetzt, dafs die Portion, welche man polarisirtes Licht nannte, nur scheinbar polarisirt genannt werden kann, denn, obgleich sie wie polarisirtes Licht aus dem ungewöhnlichen Bilde des analysirenden Prisma's verschwindet, so ist doch kein Partikel von ihr nach der Reflexionsebene polarisirt.

Diese Resultate haben gewifs schon für sich ein bedeutendes Interesse, allein wir werden sogleich zeigen, dafs sie auch zu Schlüssen von allgemeinerer Wichtigkeit führen. Die Lichtmenge, welche aus dem ungewöhnlichen Bilde verschwindet, ist offenbar diejenige, welche wirklich oder scheinbar bei dem gegebenen Einfallswinkel polarisirt wird; nehmen wir nun das von Malus entdeckte Repartitions-Gesetz: $P_{oo}=P_o \cos^2 \varphi$ und $P_{oe}=P_o \sin^2 \varphi$, als wahr an, und können wir φ für Substanzen jeglicher Brechkraft und für alle Einfallswinkel bestimmen, so ist das mathematische Gesetz, welches die Intensität des polarisirten Lichtbündels bestimmt, als aufgestellt zu betrachten, von welcher Art der Körper auch sey, der diesen Lichtbündel reflectirt, — unter welchem Winkel dieser Bündel einfalle, — wie viele Reflexionen er auch erlitten haben mag, und gleichviel, ob diese Reflexionen sämmtlich an einer Substanz geschehen, oder zum Theil an dieser oder zum Theil an jener.

Der erste Schritt in dieser Untersuchung besteht in der Bestimmung des Gesetzes, nach welchem eine reflectirende Fläche die Polarisationsebene eines polarisirten Strahles abändert. Dieser Gegenstand wurde zuerst von Malus untersucht, doch nicht mit dem Erfolg, welcher die meisten seiner Arbeiten begleitete. Ehe ich mit den Leistungen von Fresnel oder den Versuchen von

Herrn Arago über Glas und Wasser bekannt wurde, hatte ich eine Menge sehr sorgfältiger Versuche über denselben Gegenstand angestellt, und die Resultate durch Formeln, gegründet auf das Gesetz der Tangenten, ausgedrückt. Ich fand jedoch diese Formeln mangelhaft, und überzeugte mich dagegen durch eine sehr ausgedehnte Reihe von Versuchen, dafs Fresnel's Formeln die Erscheinung für jeden Einfallswinkel und jede Art von Brechkraft genau ausdrücken. Ist i der Einfallswinkel, i' der Brechungswinkel, x die ursprüngliche Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene, und φ die Neigung, in welche diese Ebene durch die Reflexion gebracht wird, dann haben wir, nach Fresnel:

$$Tang\ \varphi = tang\ x \frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}$$

Wenn x, wie in den vorhergehenden Beobachtungen, 45° ist, wird $tang\ x=1$, und wir haben

$$tang\ \varphi, = \frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}$$

In diesen Formeln, welche auf dem Gesetze der Tangenten beruhen, ist $i+i'$ das Complement des Winkels, welchen der reflectirte Strahl mit dem refrangirten bildet, während $i-i'$ den Winkel zwischen dem einfallenden und dem reflectirten Strahle, oder die von der Refraction erzeugte Ablenkung bezeichnet.

Diese Formel ist von Hrn. Arago durch zehn Einfallswinkel beim Glase, und durch vier beim Wasser bestätigt worden, doch sind seine Versuche nur für den Fall angestellt, dafs $x=45^{\circ}$ ist, wo also $tang\ x$ aus der Formel verschwindet. Da meine Versuche eine gröfsere Zahl von Substanzen umfassen, x auch bei ihnen von 0° bis 90° variirt, so scheinen sie mir als Grundlage für ein Gesetz von so ausgedehnter Anwendung dienen zu können.

Die erste Reihe von Versuchen stellte ich mit Tafelglas an, bei dem der Winkel des Polarisationsmaximum

nahe 56° war, also der Refractionsindex =1,4826 seyn müfste. Folgendes waren die Resultate:

Tafelglas.

Einfallswinkel	Refractionswinkel	Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene		Unterschied
		beobachtet	berechnet	
90°	0° 0′	45° 0′	45° 0′	0° 0′
88	42 23	43 4	42 49	+0 35
86	42 17	40 43	40 36	+0 7
84	42 8	38 47	38 22	+0 25
80	41 37	33 13	33 46	−0 33
75	40 40	28 45	27 41	+1 4
70	39 20	22 6	21 3	+1 3
65	37 41	14 40	13 53	+0 47
60	35 45	6 10	6 16	−0 6
56	34 0	0 0	0 0	0 0
50	31 22	9 0	9 0	0 0
45	28 29	16 55	16 31	+0 24
40	25 42	22 37	23 1	−0 24
30	19 43	32 25	33 19	−0 54
20	13 20	39 0	40 4	−1 4
10	6 44	44 0	43 49	+0 11

Diese Resultate, welche sich über den ganzen Quadranten erstrecken, bestätigen die Genauigkeit der Formel vollständig. Die Unterschiede liegen sämmtlich innerhalb der Beobachtungsfehler, und betragen im Durchschnitt $32\frac{1}{2}'$ für die Beobachtung.

Es ist ein sonderbarer Umstand, welcher, wie ich glaube, bisher noch nicht bemerkt wurde, dafs bei einem Einfallswinkel von 45° die von der Refraction bewirkte Ablenkung, oder $i-i'$, in jeder Substanz das Complement des Refractionswinkels i' zu 45° ist *); und dafs bei der Wirkung aller Substanzen auf polarisirtes Licht, unter dem Einfallswinkel von 45°, die Drehung der Polarisationsebene eines +45° oder −45° polarisirten Strahls

*) Verstehe ich recht, so sagt der Satz nichts anderes als: $i-i'=i-i'$. P.

gleich ist dem Refractionswinkel, während die Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene, oder φ_r gleich ist der Ablenkung $i - i'$.

Um die Genauigkeit dieser Formel für verschiedene Grade von Brechkraft zu erweisen, stellte ich die folgenden Versuche mit Diamant an, bei dem der Refractionsindex 2,440 ist.

Diamant.

Einfallswinkel	Refractionswinkel	Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene		Unterschied
		beobachtet	berechnet	
90° 0′	24°12′	45° 0′	45° 0′	0° 0′
85 0	24 6	34 30	33 56	+0 34
80 0	23 48	24 0	23 12	+0 48
75 0	23 19	14 30	13 8	+1 22
70 0	22 39	4 30	3 54	+0 36
67 43	22 17	0 0	0 0	0 0
60 0	20 47	12 30	11 41	+0 49
50 0	18 18	24 0	23 30	+0 30

Diese Unterschiede, im Durchschnitt $46\frac{1}{2}'$ betragend, liegen ebenfalls innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler.

Bei allen diesen Versuchen war der Werth von $x = 45°$; um indeſs das Gesetz der Veränderung von φ für eine Veränderung von x von 0° bis 90° zu bestimmen, nahm ich einen Quarz-Krystall, an dem eine Säulenfläche sehr schön war. Ich fand, für einen Einfallswinkel $= 75°$ und für $x = 45$, die Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene $= 26°20'$. Ich lieſs darauf x variiren und erhielt die folgenden Resultate:

Werth von x	Neigung der Polarisationsebene		Unterschied
	φ beobachtet	φ berechnet	
0°	0° 0′	0° 0′	0° 0′
10	4 54	4 29	+0 25
20	10 0	10 16	—0 16
30	15 50	16 2	—0 12
35	20 0	19 12	+0 48
40	23 30	22 40	+0 50
45	26 20	26 27	—0 7
50	30 0	30 40	—0 40
55	35 30	35 23	+0 7
60	40 0	40 45	—0 45
70	53 0	53 49	—0 49
80	70 0	70 29	—0 29
90	90 0	90 0	0 0

Bei diesen Versuchen ist der Fehler im Mittel nicht gröfser als $\frac{1}{2}$°. Die dritte Columne ist nach der Formel: $\tang \varphi = \tang x \cdot \tang 26° 27'$ berechnet.

Aus diesen Versuchen erhellt, dafs die Formel alle Veränderungen der Polarisationsebenen, welche durch eine einmalige Reflexion bewirkt werden, mit grofser Genauigkeit ausdrückt, und daher können wir sie zu unseren ferneren Untersuchungen anwenden.

Setzen wir nun voraus, dafs ein Bündel gewöhnlichen Lichts, bestehend aus zwei Portionen A und B, die unter +45° und —45° gegen die Reflexionsebene polarisirt sind, auf eine Glasplatte falle, unter solch einem Winkel, dafs der reflectirte Lichtbündel, bestehend aus C und D, mit seinen Polarisationsebenen einen Winkel φ gegen die Ebene MN bilde. Wenn ein Kalkspath-Rhomboëder seinen Hauptschnitt in der Ebene MN hat, wird er das Bild C in einen ungewöhnlichen Bündel E und einen gewöhnlichen F theilen, und dasselbe wird mit D geschehen, von dem G das ungewöhnliche und H das gewöhnliche Bild ist. Drücken wir das Ganze des reflectirten Strahls, $C+D$, durch $=1$ aus, so ist $C=\frac{1}{2}$,

$D=\frac{1}{2}$, $E+F=1$ und $G+N=1$. Weil aber die Polarisationsebenen von C und von D unter φ Grade gegen den Hauptschnitt des Rhomboëders neigten, so wird die Intensität der doppelt gebrochenen Lichtbündel sich verhalten wie $\sin^2\varphi : \cos^2\varphi$, d. h. die Intensität von E wird $\frac{1}{2}\sin^2\varphi$, und die von F wird $\frac{1}{2}\cos^2\varphi$ seyn. Hieraus folgt, dafs die Differenz dieser Lichtbündel oder $\frac{1}{2}\sin^2\varphi - \frac{1}{2}\cos^2\varphi$ die Lichtmenge ausdrückt, welche aus dem ungewöhnlichen Bilde E in das gewöhnliche F übergegangen ist, d. h. die Lichtmenge, welche anscheinend nach der Reflexionsebene MN polarisirt ist. Da aber dasselbe auch von dem Lichtbündel D gilt, so haben wir $2\left(\frac{1}{2}\sin^2\varphi - \frac{1}{2}\cos^2\varphi\right)$ oder $\sin^2\varphi - \cos^2\varphi$ für das Gesammte des in einem gewöhnlichen Bündel $C+D$ enthaltenen polarisirten Lichts.

Da nun $\sin^2\varphi + \cos^2\varphi = 1$, also $\cos^2\varphi = 1 - \sin^2\varphi$, so haben wir für die Gesammtmenge des polarisirten Lichts:

$$Q = 1 - 2\sin^2\varphi.$$

Aber

$$\tan\varphi = \tan x \frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}.$$

Und da

$$\tan^2\varphi = \frac{\sin^2\varphi}{\cos^2\varphi} \text{ und } \sin^2\varphi + \cos^2\varphi = 1;$$

so haben wir den Quotienten und die Summe der Gröfsen $\sin^2\varphi$ und $\cos^2\varphi$, wodurch wir erhalten:

$$\sin^2\varphi = \frac{1}{1+\left(\frac{1}{\tan x \frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}}\right)^2}$$

$$= \frac{\left(\tan x \frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}{1+\left(\tan x \frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}$$

Das ist

$$Q=1+2\left\{\frac{\left(tang\,x\frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}\right)^2}{1+\left(tang\,x\frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}\right)^2}\right\}$$

Da die Quantität des reflectirten Lichts hier als $=1$ angenommen ist, so können wir einen Ausdruck für Q als Function des einfallenden Lichts erhalten, wenn wir Fresnel's Formel für die Intensität eines reflectirten Strahles annehmen. Nämlich:

$$Q=\tfrac{1}{2}\left(\frac{sin^2(i-i')}{sin^2(i+i')}+\frac{tang^2(i-i')}{tang^2(i+i')}\right)\left\{1-\frac{2\left(\frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}\right)^2}{1+\left(\frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}\right)^2}\right\}$$

Da bei gewöhnlichem Lichte $tang\,x=1$ ist, so fällt diese Gröfse hier aus der Formel.

Diese Formel kann auf partiell polarisirte Strahlen angewandt werden, d. h. auf Licht, welches unter irgend einem vom Winkel des Polarisationsmaximum verschiedenen Winkel reflectirt worden ist, vorausgesetzt, dafs wir einen Ausdruck für die Menge des reflectirten Lichts erhalten können.

Fresnel's allgemeine Formel ist auf diese Strahlengattung angewandt, unter der Voraussetzung, sie beständen aus einer Menge a eines Lichtes, das nach einer Ebene, die mit der Einfallsebene den Winkel x macht, vollständig polarisirt ist, und aus einer andern Menge $1-a$ natürlichen Lichtes. Hiernach wird:

$$I=\frac{sin^2(i-i')}{sin^2(i+i')}\left(\frac{1+a\,cos^2x}{2}\right)+\frac{tang^2(i-i')}{tang^2(i+i')}\left(\frac{1-a\,cos^2x}{2}\right).$$

Da wir aber gezeigt haben, dafs partiell polarisirte Strahlen solche sind, deren Polarisationsebenen den Win-

kel $2x$ mit einander machen (wo x gröfser oder kleiner als 45°), so erhalten wir für die Intensität des reflectirten Lichtbündels einen einfacheren Ausdruck, nämlich genau denselben wie für das polarisirte Licht:

$$I = \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}\cos^2 x + \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')}\sin^2 x$$

woraus wir also haben:

$$Q = \left(\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}\cos^2 x + \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')}\sin^2 x\right)\left\{1 - \frac{2\left(\tan x\,\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}{1+\left(\tan x\,\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}\right\}$$

Diese Formel ist auch auf einen einzelnen polarisirten Strahl von gleicher Intensität mit dem partiell polarisirten anwendbar. In allen diesen Fällen drückt sie die Lichtmenge aus, die wirklich oder scheinbar nach der Reflexionsebene polarisirt ist.

Um zu zeigen, welche Lichtmenge bei verschiedenen Einfallswinkeln polarisirt wird, habe ich die folgende Tafel für gewöhnliches Licht und für Glas, bei dem $m = 1{,}525$ ist, berechnet:

Tafelglas.

Einfalls-winkel i	Re-fractions-winkel i'	Neigung der Polari-sationsebene gegen die Re-flexions-ebene: φ	Lichtmenge reflectirt von 1000 Strahlen	Menge des polarisirten Lichts Q	Verhältnifs des polarisirten zum reflectirten Licht
0° 0′	0° 0′	45° 0′	43,23	0,00	0,00000
10 0	6 32	43 51	43,39	1,74	0,04000
20 0	12 58	40 13	43,41	7,22	0,16618
25 0	16 5	37 21	43,64	11,60	0,26338
30 0	19 8½	33 40	44,78	17,25	0,38530
35 0	22 6	29 8	46,33	24,37	0,52600
40 0	24 56	23 41	49,10	33,25	0,67730
45 0	27 37½	17 22½	53,66	44,09	0,82167
50 0	30 9	10 18	61,36	57,36	0,93600
56 45	33 15	0 0	79,50	79,50	1,00000
60 0	34 36	5 4½	93,31	91,60	0,96280
65 0	36 28	12 45	124,86	112,70	0,90258
70 0	38 2	18 32	162,67	129,80	0,79794
75 0	39 18	26 52	257,26	152,34	0,59154
78 0	39 54	30 44	329,95	157,67	0,47786
79 0	40 4	31 59	359,27	157,69	0,43892
80 0	40 13	33 13	391,70	156,60	0,40000
82 44	40 35	36 22	499,44	145,40	0,29112
84 0	40 42	38 2	560,32	134,93	0,24080
85 0	40 47	39 12	616,28	123,75	0,20080
86 0	40 51	40 22,7	676,26	108,67	0,16068
87 0	40 54	41 32	744,11	89,83	0,12072
88 0	40 57½	42 42	819,9	65,90	0,08040
89 0	40 58	43 51	904,81	36,32	0,04014
90 0	40 58	45 0	1000,00	0,00	0,00000

Da diese Tafel aus Sätzen abgeleitet ist, die durch Versuche entweder ermittelt oder bestätigt worden sind, so läfst sich erwarten, dafs sie mit den Resultaten der Beobachtung übereinstimmen werde. An all' den Gränzen, wo der Lichtbündel gänzlich oder gar nicht polarisirt ist, stimmt sie folglich mit den Versuchen überein; allein so viel ich weifs sind bisher keine directe Messungen über die Menge des bei verschiedenen Einfallswinkeln

keln polarisirten Lichts unternommen worden, wenngleich wir glücklicherweise von Hrn. Arago eine Reihe von Versuchen besitzen, wodurch ermittelt ist, bei welchen Winkeln, über und unter dem Winkel des Polarisationsmaximums, Glas und Wasser ein gleiches Verhältniſs Licht polarisiren. In keinem Falle ist die absolute Menge der polarisirten Strahlen gemessen; allein die Vergleiche der Werthe von Q bei denjenigen Winkeln, bei denen sie in einem gleichen Verhältniſs gefunden werden, liefern eine Probe für die Genauigkeit der Formel. Diesen Vergleich zeigt die folgende Tafel; sie enthält in Columne 1. die Winkel, bei denen die reflectirende Fläche gleiche Verhältnisse von Licht polarisirt; in Columne 2. die Werthe von φ oder der Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene; und in Columne 3. die Quantitäten (*intensities*) des polarisirten Lichtes, nach der Formel berechnet.

		Einfallswinkel i.	Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene MN, oder φ.	Q oder Proportion des polarisirten Lichts.
Glas	No. 1.	82°48′	37°33′	0,2572
		24 18	37 21	0,2637
	No. 2.	82 5	36 47	0,2828
		26 6	36 0	0,3090
	No. 3.	78 20	32 38	0,4186
		29 42	33 1	0,4064
Wasser	No. 4.	86 31	41 54	0,1080
		16 12	41 27	0,1236

Die Uebereinstimmung der Formel mit diesen Versuchen, die mit aller der nach den Umständen möglichen Genauigkeit angestellt wurden, muſs sicher für sehr genügend erklärt werden. Die Unterschiede liegen inner-

halb der Beobachtungsfehler, wie aus folgender Tafel erhellt:

		Abweichung vom Versuch.	Theil vom gesammten Licht.
Glas	No. 1.	0,0065 . . .	$\frac{1}{154}$
	No. 2.	0,0262 . . .	$\frac{1}{38}$
	No. 3.	0,0122 . . .	$\frac{1}{82}$
Wasser	No. 4.	0,0156 . . .	$\frac{1}{64}$

Hr. Arago schliefst aus den genannten Versuchen, dafs, bei gleichen Winkelabständen vom Winkel der vollständigen Polarisation, gleiche Lichtmengen polarisirt werden. So weicht beim Glase No. 1. das Mittel von 82° 48′ und 24° 18′, nämlich 53° 33′, nicht sehr vom Winkel des Polarisationsmaximum ab, da dieser, nach Hrn. Arago, für Glas 55° beträgt. Zur Vergleichung dieses Satzes mit der Formel mafs ich beim Wasser No. 4. den Winkel, bei welchem genau eben so viel Licht als beim Winkel 86° 31′ polarisirt wird, und fand ihn =15° 10′ (bei beiden Winkeln war φ=41° 54′); nun ist aber das Mittel aus beiden =50° 50′, statt 53° 11′, woraus erhellt, dafs die Regel von Arago nicht als richtig zu betrachten ist, und nicht, wie von ihm geschehen ist, zur Bestimmung des Winkels der vollständigen Polarisation angewandt werden kann*).

Die Anwendung des Intensitätsgesetzes auf die Lichtpolarisation durch successive Reflexionen bildet einen sehr interessanten Gegenstand der Untersuchung. Keiner, so viel ich weifs, hat hierüber einen einzigen Versuch angestellt, und diejenigen, welche ich in den *Philosophical Transactions f.* 1815 beschrieben habe, sind, ich glaube, niemals wiederholt worden. All' meine Mitarbeiter in diesem Felde haben sie als unbedeutend übersehen, und sogar die aus ihnen hervorgehenden Resultate für chimärisch und ungegründet erklärt. Die unwandelbaren Wahrheiten indefs, welche auf Erfahrung beruhen, müssen

*) Die Regel ist nur für m=1,00 richtig, und der Fehler wächst mit m.

doch endlich siegen; und es ist keine geringe Genugthuung für mich, dafs ich, nach 15 Jahren unausgesetzter Arbeit, im Stande bin, nicht nur die Richtigkeit meiner früheren Versuche zu erweisen, sondern sie auch als das nothwendige und berechenbare Resultat eines allgemeinen Gesetzes darzustellen.

Wenn ein Bündel gewöhnlichen Lichtes von einer durchsichtigen Fläche reflectirt worden ist, z. B. unter einem Winkel von 61° 3', so hat er eine solche physische Veränderung erlitten, dafs jede seiner Polarisationsebenen einen Winkel von 6° 45' mit der Reflexionsebene bildet. Fällt er nun unter demselben Winkel auf eine andere ähnliche Fläche, so ist er nicht mehr gewöhnliches Licht, für welches $x = 45°$ ist, sondern partiell polarisirtes Licht, bei dem $x = 6° 45'$. Bei Berechnung des Effects der zweiten Reflexion, müssen wir daher die allgemeine Formel $tang\,\varphi = tang\,x \left(\frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}\right)$ annehmen; da indefs der Werth von x immer in demselben Verhältnisse zum Werthe von φ steht, wie grofs auch die Zahl der Reflexionen seyn mag, so haben wir $tang\,\vartheta = tang^n\,\varphi$ für die Neigung ϑ gegen die Reflexionsebene nach n Reflexionen, wenn φ die Neigung nach einer Reflexion bezeichnet. Wenn also ϑ durch Beobachtungen gegeben ist, haben wir $tang\,\varphi = \sqrt[n]{tang\,\vartheta}$. Für irgend eine Zahl n von Reflexionen ist also die Formel:

$$tang\,\vartheta = \left(\frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}\right)^n$$

Es ist klar, dafs ϑ niemals $= 0°$ werden kann, d. h. dafs ein Lichtbündel durch keine Zahl von Reflexionen unter einem vom Polarisationswinkel verschiedenen Winkel so vollständig polarisirt werden kann, als durch eine einzige Reflexion unter dem Polarisationswinkel; allein wir werden sehen, dafs die Polarisation, wegen der grofsen Näherung von ϑ an 0°, beinahe vollständig ist.

Ich fand z. B., dafs das Licht durch zwei Reflexionen

bei 61° 3′, und in einem anderen Versuch, bei 60° 28′ fast vollständig polarisirt war. Nun haben wir in diesen Fällen:

	ϑ nach der ersten Reflexion.	ϑ nach der zweiten Reflexion.	Menge des unpolarisirten Lichts.
Zwei Reflexionen bei 61° 3′	6°45′	0°47′	0,00037
- - - 60 28	5 38	0 33	0,00018.

Die Menge des unpolarisirten Lichts ist hier so klein, dafs sie bei weifsem Licht ganz unwahrnehmbar wird.

Auf gleiche Weise fand ich, dafs das Licht nach fünf Reflexionen bei 70° vollständig polarisirt war. Folglich haben wir durch die Formel:

	Werthe von ϑ.	Unpolarisirtes Licht.
1. Reflexion bei 70°	20° 0′	0,23392
2. - - -	7 32	0,03432
3. - - -	2 45	0,00460
4. - - -	1 0	0,00060
5. - - -	0 22	0,00008.

Die Menge des unpolarisirten Lichts ist hier also nach der fünften Reflexion unwahrnehmbar.

In einem andern Versuche fand ich, dafs das Licht an der Gränzfläche von Glas und Wasser unter folgenden Winkeln gänzlich polarisirt war:

	Werth von ϑ.	Unpolarisirtes Licht.
Nach zwei Reflexionen bei 44°51′	0°56′	0,0005
- drei - - 42 27	0 26	0,0001.

In allen diesen Fällen waren die Winkel bei den successiven Reflexionen einander gleich; allein die Formel ist auch auf Reflexionen unter ungleichen Winkeln anwendbar.

1. Beide Winkel gröfser als der Polarisationswinkel:

	ϑ.	Unpolarisirtes Licht.
Eine Reflexion bei 58°2′ u. eine bei 67°2′	0°34′	0,0002.

2. Ein Winkel gröfser und der andere kleiner als der Polarisationswinkel:

	ϑ.	Unpolarisirtes Licht.
Eine Reflexion bei 53° u. eine bei 58°2′	0°12′	0,000024.

Dieser Versuch erfordert ein sehr intensives Licht, denn ich finde in meinem Tagebuch, dafs das Licht einer Kerze bei 53° und 78° polarisirt wird.

Für Reflexionen bei ungleichen Winkeln wird die Formel:

$$tang\,\vartheta = \frac{cos(i+i')}{cos(i-i')} \cdot \frac{cos(I+I')}{cos(I-I')}$$

wo I und i die Einfallswinkel sind. Eben so, wenn a, b, c, d, e die Werthe von φ oder ϑ nach jeder Reflexion oder vielmehr für jeden Einfallswinkel sind, ist der Endwinkel oder $tang\,\vartheta = tang\,a \, . \, tang\,b \, . \, tang\,c \, . \, tang\,d$ und so weiter.

Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dafs, wenn gesagt wurde, ein bei 58° 2′ reflectirter Lichtbündel sey bei einer andern Reflexion bei 67° 2′ polarisirt worden, damit nur gemeint ist, dafs diefs der Winkel sey, bei dem unter stufenweiser Verringerung des Winkels von 90° auf 67° 2′ eine vollständige Polarisation statt fand, und dafs auch dieser Winkel von 67° 2′ mit der Intensität des ursprünglichen Lichtbündels, mit der Oeffnung der Pupille und mit der Empfindlichkeit der Netzhaut variirt. Wenn aber auf experimentellem Wege bestimmt werden soll, bei welchem Werthe von φ, oder vielmehr bei welchem Werthe von Q das Licht gänzlich aus dem ungewöhnlichen Bilde verschwindet, so können wir durch Umkehrung der Formel genau bestimmen, nach wie vielen Reflexionen ein gegebener Lichtbündel vollständig polarisirt wird.

Da der Werth von Q von der Beziehung von i zu i', d. h. vom Reflexionsindex abhängt, und dieser Index für jede Farbe im Spectrum ein anderer ist, so ist klar, dafs

Q verschiedene Werthe für die verschiedenen Farben haben wird. Die Folge hievon mufs seyn, dafs, bei Körpern von starker Brechkraft, das unpolarisirte Licht, welches im ungewöhnlichen Bilde bleibt, und also auch das Licht, welches das gewöhnliche Bild bildet, unter allen Einfallswinkeln gefärbt ist; und dafs die Farben nahe beim Winkel des Polarisationsmaximum am deutlichsten sind. Diefs nothwendige Resultat der Formel habe ich beim Cassiaöl und bei andern sehr stark lichtbrechenden Körpern durch Versuche bestätigt. Beim Realgar z. B. ist $\varphi=0$ für blaues Licht bei einem Winkel von 69° 0′, für grünes Licht bei 68° 37′, und für rothes Licht bei 66° 49′. Es kann also für weifses Licht keinen Winkel der vollständigen Polarisation geben, welches auch, wie ich durch Versuche gefunden, wirklich der Fall ist; und da Q bei jedem Einfallswinkel einen andern Werth für die verschiedenen Strahlen haben mufs, so mufs auch das unpolarisirte Licht aus einer gewissen Portion von jeder einzelnen Farbe bestehen, die leicht durch die Formel bestimmt werden kann.

Diefs sind die Gesetze für die Polarisation des Lichts durch Reflexion von der erstern Fläche nichtmetallischer Körper. Genau dieselben Gesetze gelten für die zweiten Flächen derselben, sobald das einfallende Licht vorher oder nachher keine Refraction von der ersten Fläche erlitten hat. Der Sinus des Winkels, bei welchem φ oder Q bei Reflexion von der zweiten Fläche einen gewissen Werth haben, verhält sich zum Sinus des Winkels, bei welchem sie denselben Werth an der ersten Fläche haben, wie Eins zum Sinus der Refraction. Folglich lassen sich φ und Q durch die vorherigen Formeln für jede Zahl von Reflexionen bestimmen, auch wenn einige der Reflexionen an der ersten Fläche eines Körpers und an der zweiten eines andern geschehen.

Wenn die zweite Fläche zu einer Tafel mit parallelen oder gegen einander geneigten Flächen gehört, so

zeigt ihre Wirkung auf das Licht sonderbare Erscheinungen, deren Gesetz ich bestimmt habe. Ich schritt defshalb zur Wirkung der zweiten Fläche bei Winkeln, geringer als die, welche totale Reflexion bewirken. Diese Wirkung ist bisher ununtersucht geblieben. Man übereilte sich dieselbe aus einigen unvollkommnen Angaben abzuleiten, und dieser fehlerhafte Schlufs bildet die Grundlage einiger optischer Gesetze, welche man für völlig erwiesen ansah.

Unter den verschiedenen Resultaten der vorhergehenden Untersuchung giebt es eins, welches einige theoretische Wichtigkeit zu besitzen scheint. Nehmen wir an, polarisirte Strahlen seyen solche, deren Polarisationsebenen parallel liegen, so folgt, dafs das Licht durch keine Zahl von Reflexionen und unter keinem Einfallswinkel, aufser dem der vollständigen Polarisation, in diesen Zustand versetzt werden kann. Bei allen anderen Winkeln unterscheidet sich das Licht, welches, da das gewöhnliche Bild aus dem analysirenden Rhomboëder verschwindet, polarisirt zu seyn scheint, von dem wirklich polarisirten Licht durch die Eigenschaft, dafs seine Polarisationsebenen mit einander und mit der Reflexionsebene einen Winkel bilden. So z. B. werden unter dem Polarisationswinkel 56° 45′ beim Glase 79,5 Strahlen von 1000 einfallenden reflectirt, und diese sind vollständig polarisirt, weil die Polarisationsebenen aller Strahlen parallel sind; bei einem Einfallswinkel von 80° aber, wo 392 Strahlen von 1000 einfallenden reflectirt werden, scheinen nicht weniger als 157 polarisirt, obgleich ihre Polarisationsebenen um 66° 26′ gegen einander, und um 33° 13′ gegen die Reflexionsebene neigen. Diese anscheinende Polarisation, wenn die Strahlen nur eine Verschiebung ihrer Polarisationsebenen aus einem Winkel von 90° erlitten haben, wodurch sie dem Zustande des polarisirten Lichts genähert werden, entspringt aus dem Gesetz, nach welchem das polarisirte Licht in den von der Doppelbrechung er-

zeugten gewöhnlichen und ungewöhnlichen Bildern vertheilt wird, und zeigt, dafs der analysirende Krystall nicht hinlänglich ist, vollständig polarisirtes Licht von solchem, das sich nur dem Zustand der Polarisation nähert, zu unterscheiden. Die Verschiedenheit zwischen diesen beiden Arten von Licht ist indefs durch sehr hervortretende Charaktere bezeichnet, und wird sich gewifs auch in einigen verwickelteren Interferenzerscheinungen bemerklich machen.

In meinem bereits erwähnten Aufsatz von 1815 hatte ich eine andere Ansicht von den Phänomenen wie jetzt, in dem ich das gewöhnliche Licht als bestehend aus Strahlen in jedem Zustande von positiver und negativer Polarisation betrachtete *), und nach diesem Grundsatz lassen sich die gesammten Erscheinungen, die in dieser Abhandlung beschrieben sind, mit derselben Genauigkeit berechnen als in der Annahme von zwei entgegengesetzt polarisirten Lichtbündeln. Nichts ist indefs einfacher, als die ser Grundsatz. Die Lichttheilchen haben Ebenen, auf welche die attractiven und repulsiven Kräfte der starren Körper wirken, und da diese Ebenen jede mögliche Neigung gegen eine durch die Richtung ihrer Bewegung gehende Ebene haben müssen, so wird die eine Hälfte derselben —, und die andere + gegen diese Ebene neigen. Wenn das Licht in solchem Zustande auf eine reflectirende Fläche fällt, so werden die Polarisationsebenen der — und + Theilchen mehr oder weniger dem Parallelismus mit der Reflexionsebene nahe gebracht, in Folge der Wirkung, welche die repulsive Kraft auf eine Seite oder einen Pol des Theilchens ausübt, durch welches die Ebene geht. Dagegen werden bei den Theilchen, welche eine Refraction erleiden, dieselben Seiten oder Pole durch die Wirkung der attractiven Kräfte herabwärts gezogen, so dafs die Neigung ihrer Ebenen gegen die Einfallsebene vergröfsert, und mehr oder weniger dem

*) Hr. Biot folgte mir in dieser Ansicht; s. *Traité* IV. 304.

Parallelismus mit einer auf der Refractionsebene senkrechten Ebene nahe gebracht wird.

Die bereits mitgetheilten Formeln und die für gebrochenes Licht, welche in dem folgenden Aufsatz enthalten sind, drücken die Gesetze aus, nach welchen die repulsiven und attractiven Kräfte die Lage der Polarisationsebenen verändern, und da wir bewiesen haben, dafs die Polarisation eine nothwendige Folge der Drehung dieser Ebenen in gewisse Lagen ist, so können wir alle die verschiedenen Phänomene der Lichtpolarisation durch Reflexion und Refraction als unter die Herrschaft von Gesetzen gebracht betrachten, die eben so gut bestimmt sind wie die, welche die Bewegung der Himmelskörper lenken.

VIII. *Ueber die Gesetze der Polarisation des Lichts durch Refraction; von D. Brewster.*

(Philosoph. Transactions, f. 1830, *Pt.* 1. *p.* 133.*)*

Im Herbste 1813 kündigte ich der K. Gesellschaft die damals von mir über die Polarisation des Lichts durch Refraction gemachte Entdeckung an *), und in dem darauf folgenden November theilte ich eine ausgedehnte Reihe von Versuchen mit, durch welche das allgemeine Gesetz der Erscheinungen festgestellt wurde. Während der sechzehn Jahre, die seitdem verflossen sind, scheint der Gegenstand keine Fortschritte gemacht zu haben. Nach Versuchen indefs, die mit Glasplatten unter allen Einfallswinkeln angestellt seyn sollen, hat Hr. Arago angekündigt, dafs die Lichtmenge, welche eine Glasplatte unter irgend

*) Mit welcher Entdeckung mir Hr. Malus zuvorgekommen war.

einem Winkel durch Reflexion polarisire, derjenigen gleich sey, die beim Hindurchgehen polarisirt wird. Allein dieses Resultat beruht auf unrichtigen Beobachtungen, und mufs daher, indem es zu falschen Ansichten führt, hemmend auf die Fortschritte dieses Zweiges der Optik wirken.

Ich habe im Jahre 1813 durch unbestreitbare Versuche gezeigt, dafs die polarisirende Wirkung einer jeden brechenden Fläche eine physische Veränderung in dem gebrochenen Lichtbündel hervorbringt, und denselben immer mehr und mehr dem Zustande der vollständigen Polarisation nahe führt. Allein diefs Resultat, welches gegenwärtig bewiesen werden soll, wurde vom Doctor Young und von den französischen Physikern für hypothetisch gehalten. In neuerer Zeit hat Hr. Herschel sich dahin entschieden, dafs von den beiden sich widerstreitenden Ansichten diejenige die wahrscheinlichere sey, welche zuerst von Malus aufgestellt, und hernach von Biot, Arago und Fresnel aufrecht gehalten wurde, die nämlich, dafs der unpolarisirte Theil eines Lichtbündels sich im Zustande des gewöhnlichen Lichts befinde, also keine physische Veränderung erlitten habe.

Ich werde nun dieselben Grundsätze, die ich bereits bei der Polarisation des Lichts durch Reflexion benutzt habe, auf den vorliegenden Gegenstand anwenden, und, gestützt auf wirkliche Versuche, die wahren Gesetze der Erscheinungen aufstellen.

Der erste Schritt in dieser Untersuchung mufs in der Ausmittelung des Gesetzes bestehen, nach welchem die polarisirende Kraft der brechenden Fläche die Lage der Polarisationsebenen des polarisirten Lichts verändert; ein Gegenstand, welcher, so viel ich weifs, bisher noch Niemandes Aufmerksamkeit beschäftigt hat.

Nimmt man eine Glasplatte, deren Flächen nicht ganz parallel sind, damit das Hauptbild nicht zusammenfalle mit den von den innern Flächen reflectirten Bildern, so

sieht man, selbst bei großen Schiefen, das durchgelassene Licht frei von jeder Beimengung von reflectirtem Lichte. Es sey nun diese Platte auf einen getheilten Kreis gelegt, so dafs man durch sie zwei Scheiben polarisirten Lichts A und B (Fig. 11. Taf. I.) erblicken kann, die durch Doppelbrechung entstanden sind und mit ihren Polarisationsebenen unter $+45^\circ$ und -45° gegen die Refractionsebene neigen. Bei dem Einfallswinkel 0°, also bei senkrechtem Durchgange des Lichts, erleidet die Lage der Polarisationsebenen keine Veränderung; allein bei einer Incidenz von 30° sind sie um $40'$ gedreht, so dafs ihre Neigung gegen MN oder der halbe Winkel aec $= 45^\circ\,40'$ betragen wird. Bei 45° ist diese Neigung $46^\circ\,47'$; bei 60° ist sie $50^\circ\,7'$, und so nimmt sie zu bis 90° Incidenz, wo sie $66^\circ\,19'$ beträgt. Das Maximum der Veränderung, welche eine einzelne Glasplatte in der Lage der Polarisationsebenen hervorbringt, ist demnach: $66^\circ\,19' - 45^\circ = 21^\circ\,19'$, und sie kommt also derjenigen gleich, welche die Reflexion bei Winkeln von 39° und 70° erzeugt. Zu bemerken ist jedoch, dafs hier die Drehung in entgegengesetzter Richtung geschieht, indem die Polarisationsebenen der Rechtwinklichkeit gegen die Refractionsebene genähert werden. Diese Verschiedenheit entspricht genau dem entgegengesetzten Charakter beider Polarisationen, indem die Pole der Lichtpartikel, welche vorhin eine Abstofsung durch die Reflexionskraft erlitten, hier durch die Refractionskraft angezogen werden.

In diesem Versuche wirken die beiden Flächen der Platte zugleich, und daher können wir aus dem Drehungsmaximum von $21^\circ\,19'$ nicht die Wirkung einer einzelnen Fläche, z. B. der ersten, ableiten, welche offenbar mehr als die halbe Wirkung der beiden Flächen betragen mufs, da die Polarisationsebenen schon etwas aus einander gegangen sind, ehe sie die Wirkung der zweiten Fläche erleiden.

Um die von einer einzigen Fläche hervorgebrachte

Drehung zu erhalten, nahm ich ein Glasprisma ABC (Fig. 12. Taf. II.), an dem der Winkel BAC eine solche Gröfse hatte, dafs ein möglichst schief einfallender Strahl RR in der Richtung Rr, senkrecht gegen die Fläche AC, ausfahren mufste. Ich hatte dafür gesorgt, dafs das Prisma gut abgekühlt war, und liefs den Strahl so nahe wie möglich am Scheitel A einfallen, wo das Glas am dünnsten, und folglich am freisten von irgend einem polarisirenden Gefüge war. Auf diese Weise erhielt ich die folgenden Messungen.

Glas.

Einfallswinkel.	Neigung der Ebenen ab und cd (Fig. 11.) gegen die Reflexionsebene.	Drehung.
87°38′	54°15′	9°15′
54 50	47 25	2 25
32 20	45 22	0 22.

Hierauf machte ich die folgenden Versuche mit einem parallelen Stück Tafelglas und mit einem sehr dünnen Stück Kronglas; letzteres bot den Vortheil dar, dafs es das reflectirte Licht von den durchgehenden trennte.

	Tafelglas.		Kronglas.	
Einfallswinkel.	Neigung.	Drehung.	Neigung.	Drehung.
0°	45° 0′	0° 0′	45° 0′	0° 0′
40	47 28	2 28	47 18	2 18
55	49 35	4 35	49 19	4 19
67	52 53	7 53	52 16	7 16
80	58 53	13 53	58 42	13 42
86½	61 16	16 16	61 0	16 0.

Ich wurde nun begierig, den Einflufs der Brechkraft zu ermitteln, obgleich ich schon im Jahre 1813 gefunden, dafs, bei gleichen Einfallswinkeln, von Platten mit hoher Brechkraft eine gröfsere Lichtmenge polarisirt werde, als von Platten mit schwacher Brechkraft. Die Nothwendig-

keit, Platten ohne alles krystallinisches Gefüge zu haben, legte diesem Theil der Untersuchung grofse Schwierigkeiten in den Weg. Ich versuchte auch Goldblätter, fand es jedoch, wegen des unverändert durch ihre Poren gehenden Lichtes, fast unmöglich genaue Resultate zu erhalten. Eine Schicht Seifenwasser, die über ein rechtwinkliches Rähmchen von Kupferdraht ausgebreitet worden, gab mir folgende Messung:

Wasser.

Incidenz.	Neigung.	Drehung.
85	54°17′	9°17′.

Ich untersuchte darauf eine dünne Platte eines metallischen Glases (*metalline glass*) von sehr starker Brechkraft:

Einfallswinkel.	Neigung.	Drehung.
0°	45° 0′	0° 0′
20	45 42	0 42
30	46 50	1 50
40	48 0	3 0
55	51 12	6 12
80	62 32	17 32.

Aus dem Vergleiche dieser Resultate geht hervor, dafs die Drehung mit der Brechkraft zunimmt.

Die Untersuchung der Wirkungen, welche bei verschiedenen Einfallswinkeln erzeugt werden, macht es klar, dafs die Drehung mit der Ablenkung des gebrochenen Strahls variirt, d. h. mit $i-i'$, dem Unterschiede der Einfalls- und Refractionswinkel. Die Betrachtung der Umstände dieser Erscheinungen hat mich demnach dahin geführt, die Neigung φ der Polarisationsebenen gegen die Refractionsebene durch die Formel

$$\cot\varphi = \cos(i-i')$$

auszudrücken, wo dann die Drehung $=\varphi-45°$ ist.

Die Formel giebt offenbar ein Minimum bei 0°, und

ein Maximum bei 90°; bei allen dazwischen liegenden Punkten giebt sie die Versuche so genau wieder, dafs, wenn man das Kalkspathrhomboëder in den berechneten Neigungswinkel bringt, das ungewöhnliche Bild vollkommen unsichtbar ist; ein schlagender Beweis von der Richtigkeit des Princips, auf welches die Formel gegründet ist.

Der obige Ausdruck ist natürlich blofs auf den Fall anwendbar, wo die Neigung x der Polarisationsebenen ab, cd (Fig. 11.) 45° beträgt; ist diefs nicht der Fall, so wird der allgemeine Ausdruck

$$\cot\varphi = \cot x . \cos(i - i').$$

Wenn das Licht, wie bei einer einzelnen Glasplatte, durch eine zweite Fläche geht, so ist der Werth von x für die zweite Fläche offenbar der Werth von φ nach der ersten Refraction, oder im Allgemeinen, wenn man ϑ die Neigung nach irgend einer Anzahl n Refractionen, und φ die Neigung nach einer einzigen Refraction nennt, so ist:

$$\cot\vartheta = \cot^n \varphi.$$

Wenn ϑ durch Beobachtung gegeben ist, so hat man:

$$\cot\varphi = \sqrt[n]{\cot\vartheta}$$

Die allgemeine Formel für irgend eine Neigung x und irgend eine Anzahl n von Refractionen ist:

$$\cot\vartheta = [\cot x . \cos(i - i')]^n$$

$$\text{und } \cot\varphi = \sqrt[n]{\cot x . \cos(i - i')}$$

und, wenn $x = 45°$, also $\cot x = 1$ ist, wie beim gewöhnlichen Lichte,

$$\cot\vartheta = \cos(i - i')^n$$

$$\cot\varphi = \sqrt[n]{\cos(i - i')}$$

Da das Glied $\cos^n(i - i')$ niemals gleich Null werden kann, so können die Polarisationsebenen auch niemals senkrecht gegen die Reflexionsebene zu stehen kommen, weder beim Polarisationswinkel, noch bei irgend einem andern Winkel.

Um die Formel mit der Erfahrung zu vergleichen, nahm ich eine Platte gut abgekühlten Glases, welche bei allen Einfallswinkeln die reflectirten Strahlen von den durchgelassenen absonderte, und für welche m nahe gleich 1,510 war; ich erhielt mit ihr die folgenden Resultate:

Einfalls-winkel	Refractions-winkel	Drehung	Neigung		Unterschied
		beobachtet	beobachtet	berechnet	
0°	0° 0′	0° 0′	45° 0′	45° 0′	
10	6 36½	0 13	45 13	45 6	+0° 7′
20	13 5	0 27	45 27	45 25	+0 2
25	16 15	0 32	45 32	45 40	−0 8
30	19 20	0 40	45 40	46 0	−0 20
35	22 19	1 12	46 12	46 25	−0 13
40	25 10	1 30	46 30	46 56	−0 26
45	27 55	1 42	46 47	47 34	+0 47
50	30 29	2 48	47 42	48 24	−0 42
55	33 52	3 54	48 54	48 59	−0 5
60	35 0	5 7	50 7	50 36	−0 29
65	36 53	6 48	51 48	52 7	−0 19
70	38 29	8 7	53 7	53 59	−0 52
75	39 45	9 55	54 55	56 18	−1 23
80	40 42	12 10	57 10	59 5	−1 55
85	41 17	15 45	60 45	62 24	−1 39
86	41 21	16 39	61 39	63 9	−1 30
90	41 28			66 19	

Die vorletzte Columne der Tafel wurde berechnet nach der Formel

$$\cot\vartheta = \cos^2(i - i'),$$

da n für diesen Fall $= 2$ war. Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Resultaten ist befriedigend, da der Unterschied im Mittel nur 41′ beträgt. Da indefs die Unterschiede fast sämmtlich negativ sind, so vermuthete ich in der Ajustirung des Instruments einen Fehler; und wirklich als ich die Messung bei 80° Incidenz, als der fehlerhaftesten, wiederholte, fand ich die Neigung gleich 58°40′, welche den Unterschied von 1°55′

auf 25' herabbringt. Ich hielt es nicht für nöthig, alle Beobachtungen zu wiederholen; allein als ich das zerlegende Kalkspathrhomboëder in die berechneten Neigungen brachte, fand ich, dafs das ungewöhnliche Bild jedesmal verschwand, was am besten die Genauigkeit der Formel beweist.

Bei diesen Versuchen war $x = 45°$, also $cot\,x = 1$; um indefs die Formel für eine Variation von x von 0° bis 90° zu prüfen, nahm ich den Fall, wo für $x = 45°$, der Einfallswinkel $= 80°$ und $\varphi = 58°\,40'$ war. Folgendes waren die Resultate:

Werthe von x	Neigung		Unterschied
	beobachtet	berechnet	
0°	0° 0'	0° 0'	0° 0'
2½	7 10	7 20	—0 10
5	9 40	8 19	+0 21
10	17 10	16 25	+0 45
15	24 42	24 6	+0 36
20	32 30	31 19	+1 11
25	39 15	37 54	+1 21
30	44 10	43 57	+0 13
35	49 38	49 28	+0 10
40	54 36	54 31	+0 5
45	58 40	59 5	—0 25
50	63 10	63 19	—0 9
55	66 58	67 15	—0 17
60	70 18	70 56	—0 38
65	74 8	74 24	—0 16
70	76 56	77 42	—0 46
75	79 20	80 53	—1 33
80	83 23	83 58	—0 35
85	86 23	86 0	+0 23
90	90 0	90 0	0 0

Die vorletzte Columne wurde nach der Formel $cot\,\vartheta = cot\,x \,.\, cos^2\,58°\,40'$ berechnet. Die Unterschiede betragen im Mittel nur 36'.

Bei

Bei Bestimmung der im gebrochenen Strahle vorhandenen Menge polarisirten Lichts müssen wir *mutatis mutandis* der schon für den reflectirten Strahl auseinandergesetzten Methode folgen. Den Hauptschnitt des zerlegenden Rhomboëders in eine Ebene senkrecht gegen die Reflexionsebene gebracht angenommen, wird die Menge Q' des nach jener Ebene polarisirten Lichtes seyn:

$$Q' = 1 - 2\cos^2\varphi,$$

wobei die Quantität des durchgelassenen Lichts gleich 1 ist. Allein

$$\cot\varphi = \cot x \cos(i - i')$$

und da $\cot\varphi = \frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}$ und $\sin^2\varphi + \cos^2\varphi = 1$, so haben wir, um $\cos^2\varphi$ und $\sin^2\varphi$ zu finden, deren Quotienten und deren Summa. Hieraus ist:

$$\cos^2\varphi = \frac{\cot^2 x \cos^2(i - i')}{1 + \cot^2 x \cos^2(i - i')}$$

und indem man diesen Werth von $\cos^2\varphi$ in der früheren Formel substituirt, wird sie

$$Q' = 1 - \frac{2\cot^2 x \cos^2(i - i')}{1 + \cot^2 x \cos^2(i - i')}.$$

Da nun nach Fresnel's Formel die Quantität des reflectirten Lichtes ist:

$$R = \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2(i - i')}{\sin^2(i + i')} + \frac{\tang^2(i - i')}{\tang^2(i + i')}\right),$$

so wird die Quantität T des durchgelassenen Lichtes seyn:

$$T = 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2(i - i')}{\sin^2(i + i')} + \frac{\tang^2(i - i')}{\tang^2(i + i')}\right),$$

folglich:

$$Q' = \left\{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2(i - i')}{\sin^2(i + i')} + \frac{\tang^2(i - i')}{\tang^2(i + i')}\right)\left(1 - \frac{2\cos^2(i - i')}{1 + \cos^2(i - i')}\right)\right\}.$$

Diese Formel ist auf gemeines Licht anwendbar, für welches $\cot x = 1$ aus der Gleichung verschwindet; für

partiell oder ganz polarisirte Strahlen wird sie zufolge der im vorhergehenden Aufsatz entwickelten Grundsätze:

$$Q' = \left\{1 - \tfrac{1}{2}\left(\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}\cos^2 x + \frac{\tan g^2(i-i')}{\tan g^2(i+i')}\sin^2 x\right)\left(1 - \frac{2\cot^2 x \cos^2(i-i')}{1+\cot^2 x\cos^2(i-i')}\right)\right\}.$$

In allen diesen Fällen drückt die Formel die Lichtmenge aus, welche wirklich oder scheinbar nach der Refractionsebene polarisirt ist.

Da die Polarisationsebenen eines +45 und eines —45 polarisirten Strahls niemals durch die Refraction in Coincidenz gebracht werden können, so kann die Lichtmenge, welche durch Refraction polarisirt wird, mathematisch niemals dem Ganzen des durchgelassenen Lichtbündels gleich werden, wie viele Refractionen derselbe auch erleiden mag, oder, was dasselbe sagt, die Refraction kann keine wahrhaft polarisirte Strahlen, d. h. Strahlen mit parallelen Polarisationsebenen, hervorbringen.

Die vorhergehende Analyse der Veränderungen des gemeinen Lichts, dasselbe als durch zwei rechtwinklich polarisirte Strahlen dargestellt angenommen, führt nus hinsichtlich der partiellen Polarisation des Lichts durch Refraction zu denselben Schlüssen, welche wir im vorhergehenden Aufsatz in Bezug auf die Polarisation des Lichts durch Reflexion entwickelt haben. Jede lichtbrechende Fläche ändert die Lage der Polarisationsebenen ab, und bewirkt dadurch also eine physische Veränderung in dem durchgelassenen Lichtbündel, durch welche er dem Zustande der vollständigen Polarisation näher geführt wird.

Diesen Satz werde ich durch Anwendung der Formel auf die von mir in den *Philosoph. Transact. f.* 1814 bekannt gemachten Versuche erläutern.

Nach dem ersten dieser Versuche wird das Licht einer Wachskerze in einer Entfernung von zehn oder zwölf Fuſs durch acht Platten oder sechzehn parallele Flächen von Tafelglas unter einem Winkel von 78° 52′ vollstän-

dig polarisirt. Nun habe ich ausgemittelt, dafs ein Lichtbündel von dieser Intensität aus dem ungewöhnlichen Bilde verschwindet oder vollständig polarisirt erscheint, sobald seine Polarisationsebenen mit der Refractionsebene einen Winkel bilden, der für eine mäfsige Zahl von Platten nicht geringer als $88\frac{3}{4}^{0}$, und für eine beträchtlichere Zahl nicht geringer als $88\frac{1}{2}^{0}$ ist; der Unterschied ist Folge der grofsen Schwächung des Lichts bei seinem Durchgange durch das Glas. Für den gegenwärtigen Fall giebt die Formel:

$$cot\,\vartheta = cos^{16}(i-i') \text{ und } \vartheta = 88^{0}\,50',$$

wonach, wie es sich auch zeigt, das Licht vollständig polarisirt erscheinen mufs.

Bei einem Winkel von $61^{0}\,0'$ wurde der Lichtbündel durch 24 Platten oder 48 Flächen polarisirt. Hier ist also:

$$cot\,\vartheta = cos^{48}(i-i'), \text{ also } \vartheta = 89^{0}\,36'.$$

Bei einem Winkel von $43^{0}\,34'$ wurde das Licht durch 47 Platten oder 94 Flächen polarisirt; diefs giebt:

$$cot\,\vartheta = cos^{94}(i-i') \text{ und } \vartheta = 88^{0}\,27'.$$

Es ist überflüssig, diese Vergleichung weiter zu treiben; allein es wird interessant seyn, durch die Formel die kleinste Zahl von Refractionen zu bestimmen, welche noch vollständige Polarisation hervorbringt. In diesem Fall mufs der Einfallswinkel 90^{0} seyn.

Hieraus ist $\varphi = 56^{0}\,29'$ und $cos^{9}(i-i')$ giebt $88^{0}\,36'$, so wie $cos^{10}(i-i')$, dagegen $89^{0}\,4'$; d. h. die Polarisation wird bei möglichst schiefem Durchgange durch $4\frac{1}{2}$ Platten oder 9 Flächen sehr nahe, und durch 5 Platten oder 10 Flächen ganz vollständig seyn.

Nachdem ich so für die durch Refraction und Reflexion polarisirte Lichtmenge Formeln erhalten habe, wird es von grofser Wichtigkeit, die von ihnen gelieferten Resultate zu vergleichen. Nennt man R das reflectirte Licht, so werden diese Formeln:

$$Q=R\left\{1-\frac{2\left(\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}{1+\left(\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}\right\}$$

und:

$$Q'=1-R\left\{1-\frac{2\cos^2(i-i')}{\varphi+\cos^2(i-i')}\right\}$$

Allein diese beiden Gröfsen sind genau einander gleich, und dadurch erhalten wir das wichtige Gesetz: dafs an der ersten Fläche aller Körper, unter allen Einfallswinkeln, die durch Refraction polarisirte Lichtmenge gleich ist der durch Reflexion polarisirten. Ich habe gesagt «aller Körper,» weil das Gesetz auch auf die Oberflächen krystallisirter und metallischer Körper anwendbar ist, obgleich die Wirkung ihrer ersten Fläche durch andere Ursachen versteckt oder abgeändert wird.

Es erhellt aus der Formel, dafs es einen Einfallswinkel geben mufs, für den $R=1-R$ ist, d. h. das reflectirte Licht dem durchgelassenen gleich ist. Wenn diefs stattfindet, haben wir $\sin^2\varphi=\cos^2\varphi'$, d. h. das zurückgeworfene Licht ist dem durchgelassenen gleich, wenn beim reflectirten Lichtbündel die Neigung der Polarisationsebenen gegen die Reflexionsebene das Complement ist zu der Neigung der Polarisationsebenen des gebrochenen Bündels gegen dieselbe Ebene; — oder falls wir die Neigung der Polarisationsebenen auf die zwei rechtwinkliche Ebenen beziehen, in welche erstere gebracht sind, — wenn beim reflectirten Lichtbündel die Neigung der Polarisationsebenen gegen die Reflexionsebene gleich ist der Neigung der Polarisationsebenen des gebrochenen Lichtbündels gegen eine auf der Reflexionsebene senkrecht stehenden Ebene.

Um den Zusammenhang zwischen den Erscheinungen des zurückgeworfenen und des durchgelassenen Lichts zu zeigen, habe ich die folgende Tafel gegeben; sie enthält die Neigung der Polarisationsebenen des reflectirten und

des refrangirten Lichtbündels und die Mengen des reflectirten, durchgelassenen und polarisirten Lichtes, die des einfallenden =1000 gesetzt, unter allen Einfallswinkeln auf Glas, für das $m=1,525$ ist.

Einfallswinkel i	Refractionswinkel i'	Neigung der Polarisationsebene		Reflectirte Lichtmenge R	Durchgelassene Lichtm. $1-R$	Polarisirte Lichtmenge Q
		des reflectirten Lichts φ'	des refrangirten Lichts φ			
0° 0'	0° 0'	45° 0'	45° 0'	43,23	956,77	0,00
2 0	1 18⅔	44 57	45 0,7	43,26	956,74	0,07
10 0	6 32	43 51	45 3	43,39	956,61	1,73
20 0	12 58	40 13	45 13	43,41	956,59	7,22
25 0	16 5	37 21	45 21	43,64	956,36	11,60
30 0	19 8½	33 40	45 31	44,78	955,22	17,24
35 0	22 6	29 8	45 44	46,33	953,67	24,40
40 0	24 56	23 41	46 0	49,10	950,90	32,20
45 0	27 37½	17 22½	46 20	53,66	946,33	44,00
50 0	30 9	10 18	46 45	61,36	938,64	57,40
56 45	33 15	0 0	47 29	79,50	920,50	79,50
60 0	34 36	5 4½	47 54½	93,31	906,69	91,60
65 0	36 28	12 45	48 42	124,86	875,14	112,70
70 0	38 2	18 32	49 28	162,67	837,33	129,80
75 0	39 18	26 52	50 55	257,56	742,44	152,30
78 0	39 54	30 44	51 48	329,95	670,05	157,60
78 7	39 55	30 53	51 50	333,20	666,80	157,65
79 0	40 4	31 59	52 7	359,27	640,73	157,60
80 40	40 13	33 13	52 27½	391,70	608,30	156,70
82 4	40 35	36 22	53 26⅓	499,44	500,56	154,40
84 0	40 42	38 2	53 57	560,32	439,68	134,93
85 0	40 47	39 12	54 22	616,28	383,72	123,70
85 50⅔	40 50⅔	40 12	54 44	666,44	333,56	111,11
86 0	40 51	40 22,7	54 48	676,26	323,74	100,67
87 0	40 54	41 32	55 16	744,11	255,89	89,80
88 0	40 57½	41 43	55 43	819,90	180,10	65,90
89 0	40 58	43 51	56 14	904,81	95,19	36,30
90 0	40 58	45 0	56 29	1000,00	0,00	0,00

Aus dem Principe der Formel für reflectirtes Licht geht hervor, dafs die Quantität des polarisirten Lichts

bei 0° verschwindet, weil die polarisirende Kraft dort ein Minimum ist. Beim Winkel des Polarisationsmaximum ist Q nur 79,5, weil das Glas unfähig ist, bei diesem Winkel mehr Licht zu reflectiren, sonst würde mehr polarisirt worden seyn. Der Werth von Q steigt darauf bis zu seinem Maximum bei 78° 7', und nimmt von da an ab bis zu seinem Minimum bei 90°; allein die polarisirende Kraft ist nicht von 56° 45' bis 78° 7' gewachsen wie es der Werth von φ' zeigt. Nur die Vermehrung der Menge des reflectirten Lichts ist es, welche veranlafst, dafs aus dem ungewöhnlichen Bilde des analysirenden Rhomboëders eine gröfsere Lichtmenge verschwindet.

Anders verhält es sich jedoch mit dem refrangirten Lichte. Der Werth von Q' hat ein Minimum bei 0° und ein anderes bei 90°, während sein Maximum bei 78° 7' liegt, die Kraft ihr Minimum bei 0° und ihr Maximum bei 90° hat, wo ihre Wirkuug nur deshalb ein Minimum ist, weil es daselbst kein Licht zu polarisiren giebt. Beim Einfallswinkel 78° 7', wo die Quantitäten Q und Q' ihre Maxima erreichen, ist das reflectirte Licht genau die Hälfte des durchgelassenen; $\sin^2\varphi' = \cos^2\varphi$ und $\tang\varphi' = \cos\varphi$.

Bei 85° 50' 40", wo das durchgelassene Licht die Hälfte des reflectirten ist, ist die Ablenkung $(i-i') = 45°$, und die Menge des polarisirten Lichts ein Drittel des durchgelassenen Lichts, ein Sechstel des reflectirten, und ein Neuntel des einfallenden Lichts, $\sin^2\varphi' : \cos^2\varphi$ = reflectirtes Licht: durchgelassenem Licht, und $\cos\varphi' = \sin(i-i')$.

Bei 45° haben wir $(i+i') + (i-i') = 90°$ und $\varphi' = (i-i')$:

$$\tang(i-i') = \frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}$$

und

$$\tang^2(i-i') = \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}$$

Bei 56° 45', dem Polarisationswinkel, wird die Formel für reflectirtes Licht $R = \frac{1}{2}\sin^2(i-i')$; allein bei

diesem Winkel haben wir $i' = 90^0 - i$. Hieraus erhalten wir für die Lichtmenge, welche von allen Körpern, bei dem Polarisationswinkel reflectirt wird, den folgenden einfachen Ausdruck in Function des Einfallswinkels

$$R = \frac{1}{2} \cos^2 2i.$$

Ich habe bereits Hrn. Arago's Versuch mit Glasplatten erwähnt, bei welchem derselbe fand, daſs bei «jeder möglichen Neigung» die durch Transmission polarisirte Lichtmenge gleich sey der durch Reflexion polarisirten. Diesen Schluſs dehnt er auf einfache Flächen aus; allein merkwürdigerweise ist das Gesetz wahr für einfache Flächen, für welche er seine Richtigkeit nicht ermittelte, während es unrichtig ist für Platten, für welche er die Richtigkeit desselben ermittelt zu haben vermeinte. Da die Betrachtung dieses Punkts nicht strenge hieher gehört, so werde ich dieselbe für eine besondere Mittheilung, betitelt: «Ueber die Wirkung der Hinterflächen durchsichtiger Platten auf das Licht *)» aufbewahren.

IX. *Ueber Brom- und Jodkalk.*

Folgende Bemerkungen, die Berzelius in seinem zehnten Jahresberichte S. 126. mittheilt, dürften in Bezug auf das, was die Annalen bereits über Chlor- und Bromkalk enthalten **), gewiſs nicht ohne Interesse seyn.

Die Versuche, welche ich mit den Verbindungen von Brom und von Jod mit Kalkhydrat angestellt habe, scheinen in eben so viele Schwierigkeiten eingehüllt, wie die vom Chlorkalk. Wird Kalkhydrat mit Brom im Ueberschuſs genau vermengt, und dieser Ueberschuſs unter einer Glasglocke mit verdünnter Luft, in welche eine con-

*) Man wird diesen Aufsatz im letzten Hefte dieses Bandes finden. *P.*

**) Im Bd. 88. S. 529., Bd. 91. S. 541., Bd. 90. S. 487. und Bd. 92. S. 405.

centrirte Kalilauge gesetzt ist, verdunstet, so bleibt eine trockne, hell zinnoberrothe Masse zurück, die ohne allen Geruch ist. Schon die Farbe deutet hier auf eine Verbindung mit Brom in einem gröfseren Verhältnisse als dem der genauen Sättigung. Wenn man aber diese rothe Masse mit ein wenig Wasser übergiefst, so wird sie gelb, und die Lösung, welche gleichfalls gelb ist, enthält Kalkerde im Ueberschufs, so dafs sich an der Luft kohlensaurer Kalk aus ihr niederschlägt; allein sie bleicht Pflanzenfarben. Setzt man mehr Wasser hinzu, so wird die Farbe des Ungelösten blafs, und endlich, bei vielem Wasser, verwandelt sich die Flüssigkeit ganz zu einer blossen Lösung von bromsauren Kalk und basischem Bromcalcium, während viel Kalkhydrat ungelöst bleibt.

Wenn man Jod in grofsem Ueberschufs mit Kalkhydrat zusammenreibt, und die wohl vermengte Masse bei +30° C. in luftleerem Raum neben einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali stehen läfst, so verfliegt allmählig der Ueberschufs des Jods, die Luft im Gefäfse hört nach einiger Zeit auf gefärbt zu seyn, und man erhält einen schwarzen Jodkalk, welcher mit Wasser eine dunkelbraune Lösung giebt, unter Zurücklassung einer schwarzen Masse, welche beim Waschen zuerst braun wird und sich dann in Kalkhydrat verwandelt, verunreinigt mit jodsaurem Kalk. Hier haben also Brom und Jod gleiche Erscheinungen hervorgebracht.

Obgleich ich mir nicht getraue mit Bestimmtheit anzugeben, welche Verbindungen hier gebildet, und wie sie durch den Zutritt des Wassers verändert werden, so scheint mir doch in Baup's Entdeckung, nach welcher es mehrere Verbindungen von Kalium und Jod giebt, der Schlüssel zur Erklärung zu liegen. Calcium giebt ähnliche Verbindungen, und wenn man in einer concentrirten Lösung von Jodcalcium Jod bis zur Sättigung auflöst, so erhält man eine schwarze Flüssigkeit, welche, bei Verdunstung in einem abgeschlossenen Raum neben trock-

nem Kalihydrat, zu grofsen schwarzgrünen, fast metallischglänzenden Krystallen anschiefst. Diese sind ein Jodcalcium, welches einem höheren Verbindungsgrad als dem mit Sauerstoff im Kalk entspricht. Vermischt man die concentrirte Lösung dieses Salzes mit Kalkhydrat, so erhält man eine schwarze, pulverförmige Masse, und der gröfste Theil des Salzes schlägt sich mit dem Kalkhydrat nieder; ob aber dieses eine Folge davon ist, dafs sich das überschüssige Jod mit dem Hydrat und der überschüssige Kalk mit dem Jodcalcium verbindet, oder ob sich das schwarze Salz mit dem Kalkhydrat vereinigt, oder endlich ob Alles zugleich geschehe, ist nicht so leicht zu entscheiden.

Inzwischen scheinen die gefärbten Verbindungen, welche diese beiden Salzbilder mit Kalkhydrat hervorbringen, aus dem bereits angeführten Grund dadurch zu entstehen, dafs das Calcium mit den Salzbildern höhere Verbindungen, als die seinem Oxyde entsprechende giebt, welche sich mit dem Oxyde zu unlöslichen und von Wasser zersetzt werdenden Körpern vereinigen. Wenn aber diese Erklärung richtig ist, welche bis jetzt nur vorschlagsweise angenommen werden kann, so folgt auch daraus, dafs zur Bildung von Calcium ein Theil des Salzbilders sich oxydiren mufs, gleich wie der Phosphor oder der Schwefel bei ihren ähnlichen Verbindungen. Es ist indefs nicht meine Meinung, diese Thatsachen als Beweise für oder gegen die streitigen Ideen anzuführen, weil sie dazu noch zu sehr im Dunklen liegen. Ich will nur hinzufügen, dafs ich das Chlor nicht mit Chlorüren verbinden konnte, und das Brom nur schwach mit Bromüren, so dafs z. B. Bromcalcium im wasserhaltigen Zustande seinen Ueberschufs von Brom verlor, als das Salz in einem abgeschlossenen Raum neben trocknem Kalihydrat verdunstet wurde.

X. *Das Columbin, eine neue krystallinische Substanz in der Columbowurzel; von Wittstock.*

Wenn man Columbowurzel mit Alkohol (0,835 spec. Gewicht) auszieht, den Auszug bis auf ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt, und diese einige Tage ruhig stehen läfst; so erhält man krystallinische Absonderungen von gelbbräunlicher Farbe. Mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, dem man etwas thierische Kohle beigegeben hat, krystallisirt diese neue Substanz in schönen durchscheinenden Krystallen, deren Form ein vierseitiges Prisma mit rhombischer Basis ist. Ganz rein und sehr schnell gewinnt man diese Substanz, wenn ein Auszug der Columbowurzel mit Aether (von 0,725) der Selbstverdunstung überlassen wird; der Versuch gelingt schon mit zwei Drachmen der Wurzeln.

Die neue Substanz ist geruchlos und von äufserst bitterem Geschmacke; die gefärbten Papiere werden weder von der geistigen noch wäfsrigen Lösung verändert, sie ist daher weder basisch noch sauer. Kochender Alkohol (0,835) löst $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{30}$ davon auf; Wasser, Alkohol und Aether nehmen bei mittlerer Temperatur äufserst geringe Mengen auf, doch schmecken die Lösungen noch bedeutend bitter; auch in den ätherischen Oelen ist sie löslich. In den Lösungen der kaustischen Alkalien löst sich die neue Substanz auf und wird von den Säuren wieder gefällt. Salpetersäure (1,250) wirkt bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht; in der Wärme wird die Substanz jedoch unter Entwicklung von wenig rothen Dämpfen gelöst, und dann theilweise von Wasser gefällt. Ein ganz vortreffliches Lösungsmittel der neuen Substanz ist die Essigsäure (1,040); sie gebraucht davon ungefähr so viel

wie vom kochenden Alkohol, und krystallisirt in regelmäfsigen Formen aus der sauren Flüssigkeit. Diese Lösung schmeckt unerträglich bitter. Mit Vortheil bedient man sich der Essigsäure, um die neue Substanz aus einem Gemenge von Fett und Wachs zu scheiden. Salzsäure wirkt unbedeutend auf sie; concentrirte Schwefelsäure färbt sie zuerst orangengelb, dann dunkelroth, und Wasser fällt sie aus dieser Lösung hell rostfarbig. Ueber Feuer schmilzt sie wie Wachs, bei stärkerer Erhitzung zerlegt sie sich nach Art anderer Pflanzenstoffe, ohne Ammoniakbildung. Sie verbrennt unter Rufsabsetzung, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen. Sowohl die geistige, als auch die essigsaure Lösung dieser Substanz wird weder vom salpetersauren Silber, noch essigsaurem Bleioxyd verändert, auch die übrigen Metallsalze und Gallustinctur sind ohne Wirkung auf sie.

Der aufserordentliche bittere Geschmack dieser Substanz deutet gewifs auf grofse Wirkung derselben auf den thierischen Organismus. Buchner, der im Jahre 1826 die Columbowurzel untersuchte und nahe daran war, die neue Substanz zu entdecken, sagt: dafs 1 Gran eines mit Aether bereiteten, und durch Wasser vom Fette und Wachs befreieten trocknen Extracts, einem Kaninchen in die Wunde gebracht, den Tod hervorbrachte.

Da nun der Aether diese Substanz in Verbindung mit Fett, Wachs und einem durch Gallustinctur fällbaren gelben Extractivstoff auflöst, die nachherige Lösung derselben im Wasser durch den Extractivstoff vermittelt wird, so wäre die grofse Wirkung wohl nur allein der neuen Substanz zuzuschreiben. Es ist möglich, dafs die neue Substanz eine Anwendung in der Medicin fände, und für diesen Fall gebe ich folgende Bereitungsmethode: Die Columbowurzel wird 2 — 3 Mal mit Alkohol von (0,835) ausgezogen, der Auszug bis auf $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Flüssigkeit über Wasserbad abdestillirt, und dann diese einige Tage ruhig stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wer-

den durch ein kleines Sieb von der übrigen Flüssigkeit getrennt, gewaschen und mit wenig Alkohol und Thierkohle gekocht, worauf man sie sogleich rein erhält. Die übrige von den rohen Krystallen abgesonderte Flüssigkeit kann noch auf Krystalle benutzt werden. Man dampft sie im Wasserbade unter Zusatz von Thierkohle, Glaspulver oder sonstiger Mittel bis zur Trockne ein, pulvert das Extract, und zieht es einigemal mit Aether (0,725) aus. Die ätherischen Auszüge werden abdestillirt, den Rückstand überläfst man der Selbstverdunstung. Nach und nach krystallisirt Wachs, Fett und die neue Substanz heraus, welches Gemenge man mit Essigsäure heifs auszieht, um letztere zu gewinnen. Auf diese Weise habe ich eine Drachme der neuen Substanz aus 16 Unzen Wurzel erhalten.

Späterhin werde ich die Analyse der Columbowurzel bekannt machen, und dann ausführlicher über die Eigenschaft der neuen Substanz sprechen.

XI. *Bericht über Hrn. Leroux's Abhandlung über die chemische Analyse der Weidenrinde; von den HH. Gay-Lussac und Magendie, Berichterstatter.*

(Ann. de chim. et de phys. T. XLIII. p. 440.)

Im letzt verflossenen Juni (1829) wurden wir, Hr. Gay-Lussac und ich, von der Akademie beauftragt, eine Abhandlung des Hrn. Leroux zu prüfen und ihr einen Bericht über dieselbe abzustatten. Die Wichtigkeit der in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen, und die Untersuchungen, welche wir zur Prüfung der Richtigkeit derselben unternehmen mufsten, haben uns verhindert, unsern Bericht eher wie jetzt abzufassen. In der That handelte es sich um nichts weniger als darum, ob in einer

bei uns einheimischen Pflanze ein Stoff enthalten sey, welcher die Alkalien der Chinarinde ersetzen könne. Man wird daraus begreifen, mit welcher Aufmerksamkeit wir die Arbeit des Hrn. Leroux geprüft haben.

Seit den schönen und nützlichen Untersuchungen des Hrn. Sertürner über das Morphin, und den der HH. Pelletier und Caventou über das Chinin, Cinchonin, Strychnin u. s. w., haben sich viele Chemiker bemüht, aus den einigermaßsen kräftigen Heilmitteln den besonderen Stoff, dem sie ihre Wirksamkeit verdanken, abzuscheiden. Diese Klasse von Arbeiten hat die Chemie mit mehreren neuen Stoffen, und die Heilkunde mit mehreren neuen Arzneimitteln bereichert.

Hr. Leroux, ein aufgeklärter Apotheker zu *Vitry-le-Français*, dem es bekannt war, daſs man die Weidenrinde mehr als einmal mit Nutzen als bittres und fiebervertreibendes Mittel angewandt hatte, wollte wissen, ob nicht die sonst werthlose Rinde, welche man von der Bachweide vor deren Benutzung abschält, einige dem Chinin und Cinchonin analoge Substanzen enthalte, und wirklich setzten ihn seine Analysen bald in den Stand, zwei, aus der Rinde von Salix Helix gezogene Producte an Einen von uns und bald darauf an die Akademie zu übersenden. Das eine, welches er für ein Pflanzenalkali hielt, nannte er *Salicin*, das andere *schwefelsaures Salicin*; von beiden gab Hr. Leroux an, daſs sie fiebervertreibende Wirkungen besäſsen.

Die Abhandlung zerfiel demnach in zwei Theile, einen chemischen und einen klinischen. Unsere Absicht bei Prüfung des ersteren Theiles war: zu wissen, ob die von Hrn. Leroux entdeckte Substanz wirklich ein neues Pflanzenalkali sey. Hr. Leroux, der im Juni 1829 nach Paris gekommen war, hat sich indeſs mit uns überzeugt, daſs die Substanz, welche er unter dem Namen Salicin aus der Weidenrinde zog, nicht alkalisch ist, Säuren nicht auf merkliche Weise sättigt, und, statt sich mit Säuren

zu verbinden, sogar von diesen zersetzt und seiner Krystallisationsfähigkeit beraubt wird, daſs sie ferner keinen Stickstoff enthält, und demnach nicht unter die Pflanzenalkalien versetzt werden kann. Was die Substanz betrifft, welche Hr. Leroux unter dem Namen von *schwefelsaurem Salicin* an die Akademie gesandt hatte, so hat derselbe selbst eingesehen, daſs er sich durch einige Umstände seiner Analyse irre leiten lieſs, und daſs das angebliche Salz nicht existirt, was auch wir Commissäre bestätigt gefunden haben.

Die Substanz, welcher Hr. Leroux den Namen Salicin beigelegt hat, erscheint im Zustande der Reinheit unter der Gestalt von weiſsen, sehr zarten, perlmutterartig glänzenden Krystallen, ist im Wasser und Alkohol sehr löslich, im Aether aber nicht, schmeckt sehr bitter und riecht nach dem Aroma der Weidenrinde. Um sie zu erhalten, kocht man drei Pfund getrockneter und gepulverter Weidenrinde (von *Salix Helix*, *Desfontaines*) eine Stunde lang mit funfzehn Pfund Wasser, worin vier Unzen kohlensaures Kali aufgelöst sind, und schüttet dann zu der erkalteten Flüssigkeit zwei Pfund Bleiessig. Man läſst den Niederschlag sich setzen, filtrirt ihn ab, behandelt ihn mit Schwefelsäure, und fällt zuletzt das Blei durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Man sättigt hierauf den Ueberschuſs der Säure durch Kalk, filtrirt auf's Neue, dampft die Flüssigkeit ein, sättigt sie mit verdünnter Schwefelsäure, entfärbt sie durch Beinschwarz, filtrirt sie siedend und läſst sie anschieſsen; die Krystalle endlich läſst man zweimal umkrystallisiren, und trocknet sie dann an einem dunklen Ort. Dieſs Verfahren, welches Herr Leroux ohne Zweifel noch vereinfachen wird, giebt etwa 1 Unze Salicin. Wegen der beträchtlichen Verluste, die im Kleinen bei dem Beinschwarz und den Filtrationen stattfinden, wird man wohl bei Abscheidungen im Groſsen die doppelte Menge erhalten. Die Substanz hält sich übrigens in gut verstopften Gefäſsen, und zieht keine Feuchtigkeit an.

Nachdem wir uns von dem Daseyn des Salicins überzeugt, seine Eigenschaften und seine Bereitungsart richtig befunden hatten, mufsten wir uns noch vergewissern, ob diese Substanz wirklich fiebervertreibende Kraft besitze, und, wenn es der Fall sey, ob sie das Chinin ersetzen könne. Was den ersten Punkt, nämlich die fiebervertreibende Kraft, betrifft, so hat sich der Eine von uns seit dem Juni 1829 durch Versuche bei intermittirenden Fiebern verschiedener Art überzeugt, dafs das Salicin schon in nicht sehr grofser Dosis Fieberanfälle hemmt. Der Berichterstatter hat Fieber nach drei Dosen Salicin, jede von sechs Gran, ausbleiben sehen; viele Aerzte geben das schwefelsaure Chinin in eben so grofsen Dosen; allein es ist nicht blofs ihre eigene Erfahrung, nach welcher die Commissäre das Salicin für ein gutes fieberwidriges Mittel erklären. Diese Substanz ist von Hrn. Miquel im *Hôpital de la Charité* (*Gazette de Santé* 2. Jan. 1830), und von den HH. Husson und Bally im *Hôtel de Dieu* zu Versuchen angewandt worden. Mehrere Aerzte haben uns eine Anzahl von Beobachtungen mitgetheilt, nach welchen die fiebervertreibende Kraft des Salicins nicht mehr in Zweifel gezogen werden kann; wir erwähnen nur Hrn. Girardin in Paris, Hrn. Cagnon in Vitry u. s. w. Wir bemerken noch, dafs überhaupt alle diese Aerzte nicht mehr als 24 bis 30 Gran Salicin, also sehr nahe die Dosis des schwefelsauren Chinins, gaben, um die Fieberanfälle, wie auch ihr Typus war, vollständig zu vertreiben.

Demnach hat Hr. Leroux in der Rinde der Salix Helix einen krystallisirbaren Stoff entdeckt, der unwiderleglich die fiebervertreibende Kraft in einem Grade besitzt, der ihn dem schwefelsauren Chinin nahe stellt, und diese Entdeckung ist ohne Widerrede eine der interessantesten, die seit mehreren Jahren in der Therapie gemacht worden ist.

XII. *Ueber das Salicin; von den HH. Pelouze und Jules Gay-Lussac.*

Das Salicin ist im Zustande der Reinheit ein völlig weiſser, in prismatischen Nadeln krystallisirter Körper, der sehr bitter und etwas nach dem Aroma der Weidenrinde schmeckt, 100 Th. Wasser von 19°,5 C. lösen 5,6 Th. Salicin; in der Wärme ist seine Löslichkeit gröſser, und in der Siedhitze scheint es sich in allen Verhältnissen im Wasser zu lösen. Es löst sich auch in Alkohol, aber durchaus nicht in Aether und Terpenthinöl. Concentrirte Schwefelsäure ertheilt ihm eine sehr schöne rothe Farbe, ähnlich der des doppelt chromsauren Kali's. Salz- und Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf. Galläpfel, Gallerte, neutrales und basisch-essigsaures Blei, Alaun und Brechweinstein fällen seine Auflösung nicht. Kalkwasser sättigt es beim Kochen nicht; es löst auch Bleioxyd nicht auf. Einige Grade über 100° C. schmilzt es, ohne Wasser zu verlieren, und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei einer etwas über seinen Schmelzpunkt getriebenen Hitze wird es zeisiggelb, und zugleich spröde, wie Harz.

Mit Kupferoxyd in einem luftleeren Apparat verbrannt, gab es ein ganz von Kali absorbirbares Gas. Nach dem Mittel zweier sorgfältiger Analysen besteht das Salicin aus:

Kohlenstoff . . .	=55,491	. . 2 At.*)
Wasserstoff . .	8,184	. . 4 —
Sauerstoff . . .	36,325	. . 1 —
	100,000.	

entsprechend einer Verbindung von 2 Vol. ölbildendem Gase und 1 Vol. Sauerstoffgas (*Annal. de chim. et de phys. T.* 44. *p.* 220.).

*) Nach Berzelius's Atomgewichten. *P.*

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

BAND XIX. STÜCK 3.

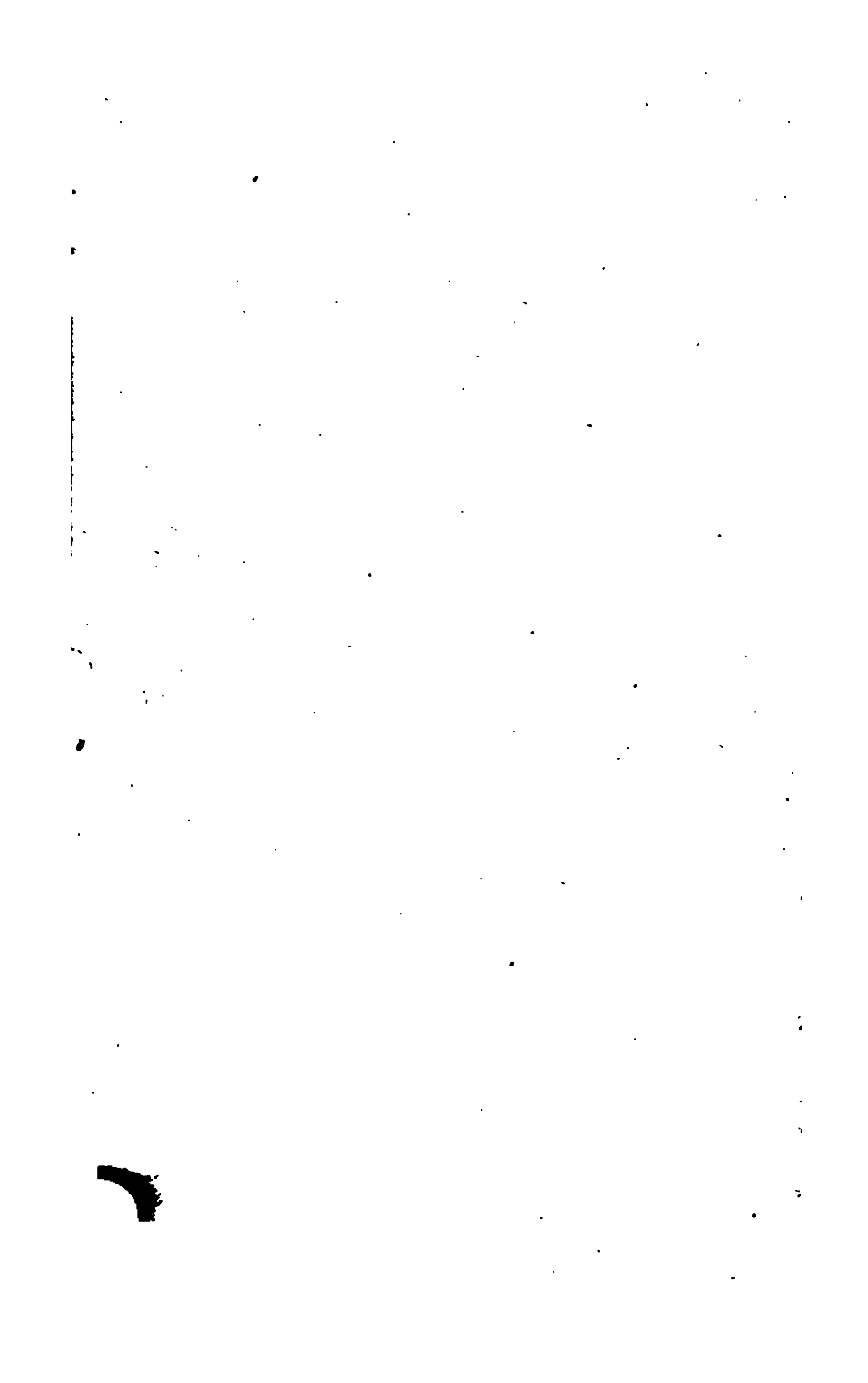
DER GANZEN FOLGE FÜNFUNDNEUNZIGSTEN BANDES DRITTES STÜCK.

1830. №. 7.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

BAND XIX. STÜCK 3.

DER GANZEN FOLGE FÜNFUNDNEUNZIGSTEN BANDES, DRITTES STÜCK.

1830. *No.* 7.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

I n h a l t.

Seite

Von diesen der Physik und Chemie gewidmeten Annalen, welche mit den von dem verewigten Gren und Gilbert herausgegebenen Zeitschriften eine seit 1790 bestehende ununterbrochene Reihenfolge bilden, erscheinen im Laufe des Jahres zwölf Hefte von der Stärke und Einrichtung des gegenwärtigen.

Der Preis für den ganzen Jahrgang von zwölf Heften oder drei Bänden ist auf 9 Rthlr. 8 gGr. festgesetzt.

Beiträge für die Annalen bittet man entweder an die Verlagshandlung (Joh. Ambros. Barth) in Leipzig oder an den Herausgeber in Berlin zu addressiren.

ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, SIEBENTES STÜCK.

I. *Ueber die Zusammensetzung der Weinsäure und Traubensäure (John's Säure aus den Vogesen), über das Atomengewicht des Bleioxyds, nebst allgemeinen Bemerkungen über solche Körper, die gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Eigenschaften besitzen;*
von J. J. Berzelius.

(*Kongl. Vetensk. Acad. Handl.* 1830.)

Die Zusammensetzung der Weinsäure ist von Prout anders wie von mir angegeben worden. Ich hatte in ihr 5 Atome Sauerstoff, 4 Atome Kohle und 5 Atome Wasserstoff gefunden; wogegen Prout's Analyse nur 4 At., d. h. 2 Doppel-Atome von letzterem Elemente angiebt. Obgleich diefs Resultat eine Folge davon seyn könnte, dafs es Prout, welcher zwei Volumina Wasserstoff einem Atome gleich setzt, für ungereimt hält, $2\frac{1}{2}$ At. in der Säure anzunehmen, so ist doch die Genauigkeit dieses Chemikers zu wohl bekannt, als dafs ich nicht hätte mein Resultat für fehlerhaft halten sollen, zumal es bei meinem ersten Versuche zur Zerlegung organischer Körper erhalten wurde, bei welchem ich wahrscheinlich noch nicht achtsam genug auf die Entfernung des hygroskopischen

Wassers gewesen bin. Diefs hat mich veranlafst, die Analyse dieser Säure zu wiederholen.

Ich habe in der vorliegenden Abhandlung das bei meinen Versuchen angewandte Verfahren umständlich beschrieben, auch die Ergebnisse der unmittelbaren Wägung, aus denen das wissenschaftliche Resultat berechnet wurde, genau angegeben. Man hat in neuerer Zeit stark angefangen, diesen für die Beschreibung einer jeden Untersuchung so höchst wichtigen Punkt zu vernachlässigen, und, mit kurzer Andeutung der Methode, nur das wissenschaftliche Resultat anzugeben. Diefs kürzt zwar die Aufsätze bedeutend ab, und erleichtert den Zugang zu den Resultaten für jeden Leser, der sie nicht näher zu prüfen beabsichtigt. — Allein Derjenige, welcher seine etwaigen Zweifel zu heben wünscht, sieht sich dazu aller Mittel beraubt, und es bleibt ihm nur übrig, die Versuche zu wiederholen, wozu es aber oft an Zeit und Gelegenheit fehlt. — Eine detaillirte Beschreibung der Vorrichtungen, der befolgten Vorsichtsmafsregeln und der unmittelbar erhaltenen Resultate, hat den Zweck, den Leser so nahe wie möglich in die Lage zu versetzen, als wäre er bei den Versuchen zugegen und könnte selbst über sie sein Urtheil abgeben.

1) Weinsäure und Bleioxyd.

A. *Weinsaures Bleioxyd* und *dessen Analyse*. Weinsäure wurde in Wasser gelöst und in dasselbe eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd getröpfelt, bis der anfangs verschwindende Niederschlag bleibend zu werden anfing; es schlug sich eine Portion weinsteinsauren Bleioxyds nieder, mit welcher die Flüssigkeit zwölf Stunden lang digerirt wurde, wobei eine Portion dieses Salzes an der Innenseite des Glases krystallisirte. Auf diese Weise wird aus der Weinsäure der Hinterhalt von Schwefelsäure gefällt, so dafs, wenn man eine Portion der Flüssigkeit abfiltrirt und mit Salpetersäure versetzt, nicht die

geringste Trübung durch essigsauren Baryt darin hervorgebracht wird. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun, jedoch nicht bis zur Abscheidung aller Weinsäure, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag gewaschen und getrocknet, erstlich an trockner Luft in gewöhnlicher Temperatur, und dann bei 100° C., wobei er indefs nur eine Spur von Feuchtigkeit verlor. Bei 120° C. änderte sich sein Gewicht nicht mehr. Diese Umstände beweisen, dafs dieses Salz kein chemisch gebundenes Wasser enthält.

Die Analyse desselben stellte ich auf folgende Weise an. Das Salz wurde bei 100° C. in einem Luftstrom, welcher durch eine lange, mit geschmolzenem und gröblich gepülvertem Chlorcalcium gefüllte Röhre ging, getrocknet, darauf unter fortwährendem Hinüberleiten desselben Luftstroms bis zur gewöhnlichen Temperatur der Luft erkalten gelassen, und nun auf einem tarirten Uhrglase gewogen. Auf demselben Glase wurde es über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, und zwar so, dafs das Bleisalz in einem Punkte am Rande zu glimmen anfing, worauf dann die Hitze vermindert wurde, damit die Verbrennung von der angezündeten Stelle langsam fortschritt. Ohne diese Vorsichtsmafsregeln nimmt die Hitze bei der Verbrennung des Salzes leicht so zu, dafs die Masse lebhaft glühend wird und etwas Blei verdampft. Nach beendigter Verbrennung wurde die Masse, damit keine etwa unverbrannte Kohle zurückbleibe, bis zu anfangendem Glühen erhitzt, darauf erkalten gelassen und gewogen. Der gebrannte Rückstand ist ein Gemenge von Blei oder dessen Suboxyd mit Bleioxyd. Wenn man die Masse mit verdünnter Essigsäure übergiefst, löst sich zuerst Bleioxyd, und dann, wenn mehr Essigsäure hinzukommt, backt das zuvor pulverförmige Suboxyd zu einer zusammenhängenden Masse von reducirtem Blei zusammen; diese wurde gut mit Wasser ausgewaschen, im Wasserbad getrocknet und gewogen. Für 100 Th. reducir-

ten Bleies wurden 7,725 Th. als fortgegangener Sauerstoff zu dem Rückstand addirt.

Folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt die Resultate von 4 Analysen. Die letzte Angabe darin ist die Mittelzahl.

Verbrannte Menge.	Rückstand.	Metallisches Blei.	Hinzugefügter Sauerstoff.	Gesammter Rückstand.	Procentische Zusammensetzung.	
					Bleioxyd.	Weinsäure
2 Grm.	1,2120	0,5500	0,042488	1,25449	62,7245	37,2755
2 -	1,2025	0,6710	0,051835	1,25434	62,7170	37,2830
2 -	1,1945	0,7860	0,060720	1,25522	62,7610	37,2390
2,8873	1,7390	0,9465	0,073120	1,81212	62,7618	37,2382
8,8873				5,57617	62,7431	37,2569

Da das Atomengewicht des Bleioxyds 1394,5 ist, so ergiebt sich das der Weinsäure aus der Proportion 62,7431 : 37,2569 = 1394,5 : 828,05. Nach meiner Analyse der Weinsäure sollte das Atomengewicht derselben seyn: 836,949; nach der von Prout dagegen: 830,709. Die letztere Zahl stimmt also besser mit der Analyse des weinsauren Bleioxyds. Es würde auch kein fernerer Beweis für deren Richtigkeit nöthig gewesen seyn, wenn nicht die Analyse der Traubensäure, des Vergleiches mit der Weinsäure halber, zu einer neuen Untersuchung der letzteren aufgefordert hätte.

B. *Analyse der Weinsäure.* Der Gang der Analyse war folgender. Ein Gramm wasserfreien weinsauren Bleioxyds wurde mit 20 Grm. feingeriebenen und frisch zuvor geglühten Kupferoxyds vermischt. In eine an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre wurde ein Gemenge von 0,5 Grm. geschmolzenen und gepülverten chlorsauren Kali's und 1 Grm. Kupferoxyd eingelegt, dann erstlich das Gemenge von Kupferoxyd und Bleisalz, und endlich noch eine 1½ Zoll hohe Schicht Kupferoxyd darauf geschüttet. Durch die ganze Länge der Röhre bis zum Boden wurde ein dünner, kurz vorher geglühter Ku-

pferdraht eingeschoben, so dafs er 1½ Linien aus der Kupferoxyd-Masse herausragte; dann würde die Röhre ausgezogen und zugerichtet, wie es aus älteren Beschreibungen bekannt ist. Das hygroskopische Wasser wurde nach Gay-Lussac's Methode fortgenommen, dadurch, dafs ich die Röhre, ihrer ganzen Länge nach, in einen Blechcylinder stellte, worin Wasser fortwährend im Sieden erhalten wurde, sie dann durch eine Kautschuckröhre mit der Luftpumpe verband, auspumpte, neue Luft, die durch eine mit grobgepülvertem und geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre gegangen war, eintreten liefs, und diese Operation 15 Mal hinter einander wiederholte. Der Kupferdraht hat den Zweck, bei dem Auspumpen der Luft das Auflüften und Herausblasen der Masse in der Röhre zu verhindern, indem er den Zusammenhang der Masse aufhebt und der Luft dadurch einen Ausgang verschafft. — Das unten in die Röhre eingelegte chlorsaure Kali dient bekanntlich dazu, mittelst des Sauerstoffgases die letzte Spur von Kohlensäure aus der Röhre und dem Gasleitungs-Apparat auszutreiben.

Die Verbrennung, welche im Uebrigen mit den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln angestellt wurde, gab 0,101 Grammen Wasser und 0,4975 Grm. Kohlensäure, absorbirt von kaustischem Kali. Berechnet man, von der Formel $H^4 C^4 O^5$ ausgehend, die Menge beider Stoffe, welche man erhalten müfste, so erhält man für Wasser 0,10109, und für die Kohlensäure 0,49692. Die Uebereinstimmung ist mithin vollkommen. Die Weinsäure besteht demnach also in 100 Th. aus:

Wasserstoff	3,0045
Kohle	36,8060
Sauerstoff	60,1895
	100,0000.

Ihr Atomgewicht ist mithin 830,709. Die Abweichung dieses Atomengewichts von dem aus der Analyse des weinsauren Bleioxyds hergeleiteten 828,05, nämlich

2,654, ist zwar nicht bedeutend; indefs, da sie zu Gunsten der Hypothese, dafs die Atomengewichte der Körper gerade Multipla vom Doppel-Atomgewicht des Wasserstoffs seyen, ausgelegt werden könnte, so kann ein Versuch, sie zu erklären, nicht für überflüssig gehalten werden, zumal, nach dieser Hypothese, das Atomengewicht der Weinsäure nur 825 oder das 65fache des vom Wasserstoff beträgt. Es liegt in der Natur der beim weinsauren Bleioxyd angewandten Berechnungsweise, dafs, wenn das Atomengewicht des Bleioxyds fehlerhaft ist, auch das darnach berechnete Atom der Weinsäure unrichtig wird, nämlich zu leicht, wenn das des Bleioxyds zu leicht ist, und umgekehrt. Diefs veranlafste mich zum dritten Male eine Reihe von Versuchen zur Prüfung des Atomgewichts vom Bleioxyd zu unternehmen.

C. *Abermalige Versuche über das Atomengewicht des Blei's und seines Oxyds.* Die Reduction eines Metalloxyds durch Wasserstoffgas scheint ein so einfacher Versuch zur Bestimmung des Atomgewichts eines Metalls zu seyn, dafs man wohl glauben könnte, die erhaltenen Resultate wären auch zur Entscheidung der Frage, ob das Atomgewicht des Metalls ein Multiplum von Wasserstoff sey, hinlänglich genau; allein je mehr man sich der äufsersten Genauigkeit nähert, je schwieriger sind auch die letzten Hindernisse, die sich deren Erreichung entgegenstellen, zu überwältigen. Schon der Umstand, dafs es wenige der zu analysirenden Körper giebt, die von aller Einmengung oder von den Stoffen, aus deren Verbindungen sie abgeschieden wurden, vollkommen frei sind, ist oft nicht weniger schwierig, als die Anstellung einer genauen Analyse an sich.

Ich war der Meinung, dafs krystallisirtes salpetersaures Bleioxyd, welches im Platintiegel bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure geglüht worden ist, ein vollkommen reines Bleioxyd geben würde; allein als dieses Oxyd mit Wasserstoffgas reducirt, und das Blei

in Salpetersäure aufgelöst wurde, blieben bleifarbene Schuppen zurück, die sich als metallisches Platin ergaben. Die Quantität desselben war zwar sehr gering, allein, wenn man sich auf das Resultat bis zur letzten Ziffer verlassen will, mufs auch die geringste Einmengung vermieden werden. Auch Gold und Silber, als Tiegel genommen, werden oxydirt und mit dem Bleioxyd verbunden, sogar, wenn man das Salz in kleinen Portionen in die zuvor glühend gemachten Tiegel einträgt; auch ist das so erhaltene Bleioxyd stärker mit dem fremden Metall verunreinigt, als wenn das Glühen in einem Platintiegel geschieht. Diefs veranlafste mich, kohlensaures Blei anzuwenden, theils aus essigsaurem, theils aus salpetersaurem Bleioxyd gefällt, und zwar, um jede Einmengung des hiezu angewandten kohlensauren Natrons zu verhüten, nicht bis zur vollständigen Zerlegung des Salzes; allein, ungeachtet der vollkommnen Auswaschung des Niederschlags, schwankte in beiden Fällen das durch die Reduction erhaltene Atomgewicht von 1303,5 bis 1306, und als das Blei mit reinem Wasser übergossen wurde, fand sich kohlensaures Natron darin. Kohlensaures Ammoniak, als Fällmittel angewandt, würde zwar diesen Uebelstand nicht mit sich geführt haben; allein theils ist es schwer, falls man nicht besondere Sorgfalt anwendet, dasselbe frei von aller Spur von Chlorammonium und schwefelsaurem Ammoniak zu erhalten, theils auch kann, beim Ausglühen des Oxyds, der Wasserstoff des Ammoniaks ein wenig Suboxyd erzeugen, welches nicht sichtbar ist, aber das Resultat merklich ändert.

Auf folgende Weise glaube ich ist es mir geglückt, ein ganz reines Bleioxyd zu erhalten. Salpetersaures Bleioxyd wurde in einem Platintiegel geglüht, bis nur Bleioxyd übrig war, dann zu Pulver gerieben, und einige Stunden lang mit seinem doppelten Gewicht an neutralem salpetersauren Bleioxyd und mit Wasser digerirt, dann wurde die Flüssigkeit abgegossen. Das Bleioxyd,

welches in halb-salpetersaures Bleioxyd ($\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$) verwandelt war, wurde nun in siedendem Wasser gelöst, die Lösung kochendheiſs filtrirt und dem Erkalten überlassen, wobei das Salz in feinen schuppigen Krystallen anschoſs. Diese wurden gesammelt, gewaschen, zu einem zusammenhängenden Klumpen gepreſst und getrocknet. Die Mutterlauge von diesen Krystallen enthält ein noch basischeres Salz, welches beim Vermischen mit einer Lösung des neutralen Salzes niederfällt, wozu für diesen Versuch die zu Anfange dieser Operation abgegossene Flüssigkeit angewandt wurde. Der neue Niederschlag, welcher pulverförmig war, wurde auf ein Filtrum gebracht, und, nachdem er sich ausgetröpfelt hatte, noch feucht mit ihm ein Platintiegel eine halbe Linie dick inwendig ausgestrichen. Dieser Beschlag saſs, nachdem er getrocknet war, sehr fest im Tiegel. Da dieses basische Salz bei der zu seiner vollständigen Zersetzung erforderlichen Temperatur nicht schmilzt, so bildet sich auf diese Weise ein Tiegel von Bleioxyd, welcher zwar an seiner Berührungsfläche mit dem Platin platinhaltig wird, aber diesen Platingehalt nicht dem Innern mittheilt. In den so ausgefütterten Tiegel wurde das basische Salz gelegt, in einzelnen Stücken, damit es nach beendigtem Glühen, ohne Vermengung mit dem Oxyd vom Beschlage, herausgenommen werden konnte. Beim Brennen wurde der Tiegel in einen noch gröſseren bedeckten Tiegel gestellt, und letzterer zwischen Kohlen bis zum Rothglühen erhitzt, bei welcher Temperatur das Bleioxyd nicht schmilzt. Man sieht sehr leicht, wenn das Bleisalz vollständig zersetzt ist, denn es verwandelt sich erst in Mennige, welche in der Glühhitze fast schwarz aussieht, und von der man auch den letzten Punkt deutlich erkennen kann. Nachdem diese verschwunden ist, wird die Hitze noch eine gute halbe Stunde lang unterhalten, und dann der Tiegel herausgenommen. Das erhaltene Oxyd war schön

citronengelb und haftete nicht im Mindesten mit dem Beschlag zusammen. Er besafs noch den Schimmer der zersetzten Krystallschuppen. Es löste sich in verdünnter Essigsäure, ohne im geringsten seine Farbe zu ändern oder einen Rückstand zu hinterlassen, zum Beweis, dafs es keine Mennige enthielt. Die Lösung wurde auch nicht von salpetersaurem Silberoxyd getrübt.

Als man das Oxyd in Salpetersäure löste, mit Schwefelsäure fällte, die filtrirte saure Flüssigkeit abdunstete und die Schwefelsäure fortrauchen liefs, blieb schwefelsaures Bleioxyd zurück, aus welchem Wasser keine Spur eines Kupfersalzes auszog, und das Wasser wurde vom kaustischen Ammoniak weder gefärbt noch gefällt. Das aus dem Oxyd mit Wasserstoff reducirte Blei löst sich ohne Rückstand in Salpetersäure. Das Oxyd war also rein.

Das Oxyd wurde, in Stücken, nicht in Pulver, in eine aus einer Barometerröhre geblasenen Glaskugel gebracht und in dieser gewogen. Um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, wurde die Kugel über der Weingeistlampe erhitzt, bis das Oxyd eine dunkel orangerothe Farbe angenommen hatte, dann ein Strom wasserfreier Luft durch dieselbe geleitet und hiemit bis zum Erkalten fortgefahren, worauf die Lampe ausgelöscht wurde. Das Oxyd hatte nun seine frühere citronengelbe Farbe wieder angenommen, zum Beweis, dafs keine Mennige gebildet worden, wozu auch überdiefs die Temperatur nicht hoch genug war. Das auf diese Weise bereitete Oxyd ist ungemein wenig hygroskopisch, so dafs 13 bis 14 Grane höchstens $1\frac{1}{2}$ bis 2 Milligrm. Feuchtigkeit enthielten.

Das Wasserstoffgas wurde mittelst destillirten Zinks und Schwefelsäure entwickelt, erstlich durch eine Auflösung von Bleioxyd in kaustischem Kali geleitet, und dann in eine Röhre, welche grob gepülvertes Kalihydrat enthielt. Beim Anfange der Operation, und bis ungefähr zwei Drittel reducirt waren, wurde die Temperatur nicht

so hoch gesteigert, dafs die Kugel am Boden glühte. Wenn diese Vorsicht aufser Acht gelassen wird, vereinigt sich eine Portion Bleioxyd mit dem Glase und wird nachher nicht reducirt. Aus diesem Grunde auch wurde das Oxyd in Stücken eingelegt, welche das Glas nur in wenigen Punkten berührten, und zwischen einander dem Wasserstoffgase freien Spielraum darboten. Die erste Einwirkung des Wasserstoffgases besteht darin, dafs es das Oxyd in Suboxyd verwandelt, wobei die Stücke dunkelgrau werden, übrigens ihre Form und Gröfse behalten, ungeachtet die Temperatur höher ist, als zum Schmelzen derselben erforderlich wäre, wenn diese grauen Stücke aus metallischem Blei beständen. Zuerst, wenn das Glas am Boden zu glühen anfängt, sieht man kleine Bleitropfen sich bilden, wobei die Stücke allmälig zusammensinken und sich hernach in flüssiges Blei verwandeln. Von den weiterhin analysirten Portionen Bleioxyd waren blofs zwei in einer und derselben Operation bereitet; jede der übrigen war für sich dargestellt, damit nicht ein Fehler in der Bereitung des Oxyds einen constanten Fehler in allen Analysen hervorbringe, was leicht geschehen kann, sobald man zu den verschiedenen Analysen ein zu demselben Male bereitetes Oxyd anwendet.

No.	Bleioxyd in Grm.	Blei.	Sauerstoff.	Atomgew. des Blei's.	Blei in Procenten.	Sauerstoff in Procenten.
1	6,6155	6,1410	0,4745	1294,202	92,8275	7,1725
2	8,0450	7,4675	0,5775	1293,174	92,8222	7,1778
3	13,1465	12,2045	0,9420	1295,695	92,8346	7,1654
4	14,1830	13,1650	1,0180	1293,222	92,8224	7,1776
5	14,4870	13,4480	1,0390	1294,315	92,8201	7,1779
6	14,6260	13,5775	1,0485	1294,946	92,8314	7,1686
			Mittelzahl	1294,259	92,8277	7,1723

Diese Resultate, welche nicht ganz zwischen 1293 und 1296 schwanken, scheinen zu beweisen, dafs das Atomengewicht zwischen diesen beiden Zahlen liege. Die

Mittelzahl dieser neuen Versuche weicht so wenig von der bei meinen früheren Versuchen erhaltenen Zahl, nämlich 1294,489 ab, daſs ich es nicht für nöthig halte, die letztere zu ändern.

Wenn das Wasserstoffatom 12,5 wiegt, so müſste das Atomgewicht des Blei's, wäre es ein Multiplum dieser Zahl, entweder 1287,5 oder gerade 1300 seyn. Und wenn eine dieser Zahlen die wahre wäre, so hätten, wie mir scheint, auch meine Resultate um dieselbe oscilliren müssen, statt dessen sie, wie man gesehen, um eine Zahl oscillirten, die zwischen den beiden eben genannten liegt.

Nehmen wir inzwischen das Bleiatom zu 1300 an, wie es gewöhnlich von Denen geschieht, welche alle Atomengewichte zu Multiplis vom Doppelatom des Wasserstoffs machen, diese nehmen auch das Atomengewicht der Kohle zu 75 an, wonach das der Weinsäure zu 825 wird. Das Atomengewicht des weinsauren Bleioxyds würde dann 2225. Nach den vorhin angeführten Versuchen ist dasselbe 2225,207, kommt also dieser Zahl sehr nahe, und zwar weil das Atomgewicht der Kohle ersetzt, was dem des Blei's abgeht. Die Analyse des weinsauren Bleioxyds muſs demnach natürlicherweise entscheiden, welche dieser Ansichten der Wahrheit am nächsten kommt, denn das weinsaure Bleioxyd enthält:

	nach meiner Atomenzahl.	nach der Atomenzahl, die ein Multiplum von der des Wasserstoffs ist.
Bleioxyd	62,668	62,913
Weinsäure	37,338	37,087

Das Mittelresultat der Analysen weicht in der Menge des Bleioxyds von beiden ab, allein von dem ersten nur um 0,00075, dagegen von dem letzteren um eine drittehalb gröſsere Zahl, nämlich um 0,0017, so daſs die Abweichung schon auf eine Ziffer fällt, welche in dem Resultate einer einigermaſsen guten Analyse constant seyn muſs, nämlich auf die, welche die Tausendstel der analysirten

Quantität ausdrückt. Es mufs demnach für höchst wahrscheinlich, wenn nicht gar bewiesen, angesehen werden, dafs das Atomengewicht des Bleioxyds kleiner als 1400, und das der Weinsäure gröfser als 825 ist. Worin die Abweichung der nach meiner Atomenzahl berechneten Zusammensetzung des weinsauren Bleioxyds ihren Grund habe, ist nicht leicht zu entscheiden, ungeachtet sie erst bei einer Ziffer eintritt, auf welche schon gewöhnlich die Beobachtungsfehler Einflufs haben. Da kein Atomgewicht als absolut richtig angesehen werden kann, so kann jene Abweichung von einem Fehler in allen herrühren. Versucht man, nach der Analyse des weinsauren Bleioxyds, aus dem Atomgewicht der Weinsäure das des Bleioxyds zu berechnen, so findet man dasselbe =1298,97.

Als ich über die Umstände nachdachte, welche oben bei dem analytischen Verfahren das Atomgewicht des Blei's um eine so geringe Gröfse constant zu leicht gemacht haben könnten, fiel es mir ein, dafs das Bleioxyd, so bereitet, wie ich es anwandte, gemäfs der Eigenschaft poröser Körper vielleicht in den von der Salpetersäure hinterlassenen Zwischenräumen wohl Luft condensirt haben möchte, da sie nur das doppelte Volumen des Oxyds zu betragen brauchte, um eine solche Aenderung in dem Resultate hervorzubringen.

Ich drückte deshalb 5 Grm. dieses Oxyds auf den Boden einer graduirten Röhre, füllte diese mit Quecksilber und kehrte sie in einer Quecksilberwanne um. Darauf brachte ich 4 Kubikcentimeter Wasser hinein; das Oxyd, welches darin niedersank, vermehrte das Volumen des Wassers nicht völlig um 4,6 K. C. Der vom Bleioxyd zuvor eingenommene Raum wurde um 0,6 K. C. vermindert. Der Rest war die zwischen dem Oxyd eingeschlossene Luft. Als zur Lösung des Bleioxyds etwas verdünnte Essigsäure hineingebracht wurde, entstand eine sehr schwache, aber fortdauernde Entwicklung von äufserst kleinen Luftblasen, welche langsam aufstiegen, und end-

lich, gesammelt, 1,1 Kubikcentimeter oder nahe das doppelte Volumen des Oxyds betrugen. Da indefs die Luftcapacität der hiebei angewandten Flüssigkeiten durch den darin gebildeten und aufgelösten Bleizucker bedeutend abgeändert worden seyn könnte, so läfst sich auf dieses Resultat kein grofses Gewicht legen, zumal die Luft meistens aus dem Wasser und der angewandten Säure herrühren kann.

Um dieses Resultat zu controlliren, gab ich einem Apparat, wie er gewöhnlich zur Reduction des Bleioxyds mit Wasserstoffgas benutzt wird, die Einrichtung, dafs er luftleer gemacht, und das Bleioxyd darin sowohl offen, als nach Auspumpung der Luft gewogen werden konnte. Der Apparat, als er für sich luftleer gemacht wurde, verlor 0,043 Grm., welche er bei Füllung mit Luft wieder gewann; nachdem 20,46 Grm. Bleioxyd darin eingewogen und er abermals luftleer gemacht worden, verlor er 0,040. Die drei Milligramme, welche der Apparat jetzt mehr wog, entsprechen genau der Gröfse, um welche diese Quantität Bleioxyd im Vacuo mehr als in der Luft wiegen mufs, wenn wir das specif. Gewicht des Bleioxyds zu 9,28 annehmen. Es ist also klar, dafs bei diesem Versuch keine bestimmbare Menge Luft in den Poren des Bleioxyds condensirt gefunden wurde, weil die Kugel abermals 0,043 an Gewicht verloren haben würde, wenn das Bleioxyd ein ihm gleiches Volumen Luft enthalten hätte, und 0,046, wenn dasselbe das doppelte Luftvolumen enthalten hätte.

Zu fernerem Beweis wurde eine Portion von dem so geprüften Oxyd in einem Platintiegel geschmolzen, und die geschmolzene Masse zur Reduction mit Wasserstoffgas angewandt. Das Resultat dieses Versuchs ist in der vorhergehenden Tafel unter No. 5. angeführt. Das reducirte Blei wurde indefs platinhaltig befunden, denn es liefs, bei Auflösung in sehr verdünnter Salpetersäure, 0,0045 Grm. metallischen Platins zurück. Als die saure

Auflösung mit Blei gesättigt wurde, fiel kein Platin mehr nieder, zum Beweis, dafs die Salpetersäure nichts von demselben gelöst hatte. Wenn das Platin als Oxydul im Bleioxyd vorhanden war, so bleibt das in der Tafel angeführte Resultat ganz ungeändert; war es aber als Oxyd zugegen, so wird das Atomengewicht: 1294,79, folglich nur um ein sehr Geringes gröfser. Die Ursache zu dieser Abweichung scheint also nicht in dem Atomgewicht des Bleioxyds zu liegen.

Nimmt man an, das Atomgewieht des Bleioxyds sey 1387,5, was der Versuch doch bestimmt zu widersprechen scheint, und das der Weinsäure sey 825, so wird die Zusammensetzung des weinsauren Bleioxyds: 62,712 Bleioxyd und 37,288 Weinsäure, welches also näher mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt.

Alle Versuche zur Bestimmung des Atomengewichts der Kohle haben dasselbe gröfser als 75 gegeben. Als ich die Zahl 75,33, welche ich bei meinen ersten Versuchen gefunden hatte, auf die von mir angestellten Analysen organischer Stoffe anwenden wollte, entstand immer ein Verlust im Resultat. Als ich dagegen das von Dulong und mir gemeinschaftlich bestimmte Atomengewicht 76,426 anwandte, so stimmten die gefundenen Mengen von Kohlensäure ganz gut mit dem berechneten Verhältnifs. Daraus scheint also hervorzugehen, dafs das Atom der Weinsäure gröfser ist als 825, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil in dieser Zahl das Atomengewicht der Kohle zu klein angenommen ist.

Nach den bis jetzt angeführten Versuchen, die Hypothese über die Wasserstoffmultipla für widerlegt zu halten, würde eine unzulängliche Bekanntschaft mit der Schwierigkeit der Anstellung einer ganz genauen Analyse verrathen; allein da sich kein natürlicher Grund für diese Hypothese einsehen läfst, und da sie ihre Stütze hauptsächlich darin hat, dafs, zur Zeit ihrer Entstehung, eine grofse Menge von Analysen keine solche Genauigkeit

besafs, als dafs die Vergröfserung oder Verminderung der gefundenen Zahl auf ein gerades Multiplum vom Atomgewicht des Wasserstoffs aufserhalb der Gränzen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler gefallen wäre; so sind wir zu dem Schlufs berechtigt, dafs diese Hypothese bis jetzt nicht oder wenigstens nicht hinlänglich von Thatsachen unterstützt wird, als dafs man sie für richtig halten sollte, wie es sehr viele Chemiker, besonders in England, bisher gethan haben.

2. Traubensäure.

Die Geschichte dieser bisher wenig bekannten Säure ist im Kurzen diese. Eine Person in Thann, einer kleinen Stadt im Wasgau, welche sich mit der fabrikmäfsigen Bereitung der Weinsäure beschäftigte, fand, dafs mit der gewöhnlichen Weinsänre eine Portion einer anderen Säure anschofs, welche weniger löslich war als die Weinsäure. Er hielt sie für Oxalsäure, und suchte sie als solche in den Handel zu bringen. Die erste wissenschaftliche Untersuchung derselben gab John im J. 1819 (dessen *Handwörterbuch der Chemie*, Bd. IV. S. 125.), wobei er die Bemerkung machte, dafs sie weder Weinsäure noch Oxalsäure sey. Er nannte sie *Säure aus den Vogesen*. Gay-Lussac, welcher Thann im J. 1826 besuchte und von dem Fabrikanten daselbst die nämliche Säure bekam, stellte einige Versuche über sie an *), aus denen er den Schlufs zog, dafs sie keine Weinsäure sey, obgleich ihre Sättigungscapacität nur um einige Tausendstel von der der Weinsäure abweiche. Die Untersuchungen, welche Gay-Lussac bei dieser Gelegenheit über die Zusammensetzung und das allgemeine Verhalten dieser Säure anzustellen verspricht, sind bis jetzt noch nicht bekannt gemacht. Kurz hernach unternahm Walchner **) einige Versuche mit dieser Säure, welche er späterhin auf einen grofsen Theil ihrer Salze ausdehnte, und

*) *Journal de chimie médicale*, *Dec.* 1826, *p.* 589.

**) Schweigger's Journal, XLVIII. S. 238.

in L. Gmelin's *Handbuch der theoretischen Chemie*, 3. Aufl. Bd. 2. S. 53., mittheilte. Gmelin gab ihr den Namen *Traubensäure*.

Im Allgemeinen scheint man anzunehmen, dafs diese Säure den im Wasgau wachsenden Weintrauben angehöre; allein diefs kann doch nicht richtig seyn, vielmehr ist sehr wahrscheinlich, dafs sie sich in jedem Traubensaft finde. Man erhält diese Säure sehr leicht, wenn man traubensäurehaltigen Weinstein genau mit kohlensaurem Natron sättigt, und den gröfsten Theil des dadurch gebildeten Doppelsalzes anschiefsen läfst; das weinsaure Doppelsalz scheidet sich dann ab, während das weit leichtlöslichere Salz der Traubensäure, welches auch nicht in solchen Krystallen wie das weinsaure Salz anschiefst, in der Mutterlauge zurückbleibt. Die Mutterlauge wird dann verdünnt, mit einem Bleioxyd- oder Kalksalz gefällt, und der Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der sauren Flüssigkeit schiefst zuerst Traubensäure und dann Weinsäure an. Die ungleiche Löslichkeit im Wasser, welche die erste Veranlassung zur Unterscheidung dieser Säuren gab, ist so grofs, dafs, während 2 Theile Weinsäure sich bei 15° C. in einem Theil Wasser lösen, zur Lösung von 1 Th. Traubensäure, nach Walchner, 5 Th. ser erforderlich sind.

Um die Sättigungscapacität der Traubensäure zu bestimmen, wurde traubensaures Bleioxyd bereitet, auf dieselbe Weise und mit Beachtung derselben Vorsichtsmafsregel, welche bei dem weinsauren angegeben ist. Das traubensaure Bleioxyd ist in überschüssiger Säure weit löslicher als das weinsaure, und bekleidet die Innenseite des Glases gewöhnlich mit einer dünnen Krystallrinde. Eine gesättigte warme saure Flüssigkeit setzt es beim Erkalten in kleinen Krystallkörnern ab; das gefällte Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser, das krystallisirte giebt Wasser und decrepitirt sachte zu einem Mehle.

Der Rückstand von 2 Grm. traubensauren Bleioxyds, wel-

welches bei 100° C. getrocknet war, schwankte in den Analysen von 1,2545 bis 1,2555, und die Mittelzahl der einzelnen Resultate war der bei den Analysen des weinsauren Bleioxyds erhaltenen gleich. Ich halte es demnach für überflüssig, die Ziffern hier nochmals aufzustellen, da ich das Maximum und Minimum der Resultate bereits angegeben habe.

Die Verbrennung des traubensauren Bleioxyds geschah auf gleiche Weise wie die des weinsauren. Ein Grm. traubensauren Bleioxyds gab: 0,101 Grm. Wasser und 0,498 Grm. Kohlensäure; ganz dasselbe Resultat wurde bei einem zweiten Versuch erhalten.

Das Resultat dieses Versuches zeigt also, dafs die Traubensäure nicht nur dasselbe Atomengewicht, sondern auch dieselbe procentische und atomistische Zusammensetzung wie die Weinsäure besitzt, und dafs sie uns mit einem neuen Beispiel der unerwarteten Erscheinung bereichert, dafs es Körper giebt, die aus einer gleichen Anzahl derselben einfachen Atome zusammengesetzt sind, aber dennoch ungleiche Eigenschaften besitzen.

Jemehr sich das Daseyn solcher Körper bestätigt, desto wichtiger wird es, die Verschiedenartigkeit ihrer Eigenschaften und der Form ihrer krystallisirten Verbindungen kennen zu lernen.

Die *krystallisirte Traubensäure* schien mir besonders geeignet, eine bestimmte Verschiedenheit in den Eigenschaften und in der Form an den Tag zu legen, weil sie eine andere Krystallform hat als die Weinsäure, und in der Wärme verwittert, was die Weinsäure nicht thut. Die Traubensäure wurde zu feinem Pulver gerieben und 24 Stunden lang bei 18° C. in trockner Luft gelassen; darauf wurden 100 Th. von derselben abgewogen und bei 100° C. in einem Strom wasserfreier Luft getrocknet. Sie verloren dabei 10,63 Th. Wasser, und dieser Verlust nahm durch längere Erhitzung nicht mehr zu. Da dieses Resultat nicht mit der Sättigungscapacität der Säure

übereinstimmte, so wurde es wahrscheinlich, dafs die krystallisirte Traubensäure 2 At. Wasser enthalte. Es wurde eine andere Portion von dem lufttrocknen Pulver mit ihrem dreifachen Gewicht an frisch geglühtem, feingeriebenem Bleioxyd gemengt, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und im Wasserbade eingetrocknet. Sie hatte 0,195 verloren. Da aber dieser Verlust noch nicht dem richtigen Wassergehalt entsprach, so wurde sie auf's Neue mit Wasser angerührt und eingetrocknet; jetzt hatte sie wieder an Gewicht gewonnen, so dafs der Verlust nur 0,165 betrug. Ich schlofs daraus, dafs ein basisches Bleisalz mit Krystallwasser gebildet worden war, und setzte deshalb das Gemenge einer Temperatur aus, die höher war als 100° C., die aber doch noch lange nicht das Salz zu zersetzen, oder eine auf derselben Sandcapelle danebenstehende Portion Traubensäure zu schmelzen vermochte. Nach Verlauf einer Viertelstunde hatte nun die Masse 0,2135 vom Gewicht der angewandten Traubensäure an Wasser verloren, und dieser Verlust zeigte sich nicht vermehrt, nachdem die Masse drei volle Stunden in derselben Temperatur erhalten worden war. Durch diesen Verlust ist bewiesen, dafs die Traubensäure 2 Atome Wasser enthält, von denen einer beim Verwittern in der Wärme fortgeht, der andere aber erst durch eine stärkere Basis ausgetrieben wird.

Wenn wir für die Traubensäure dasselbe Symbol wie für die Weinsäure gebrauchen, nämlich $\bar{T}$, weil es durchaus dieselbe Anzahl derselben elementaren Atome bezeichnet, so besteht $\bar{T}\dot{H}^2$, der Rechnung nach, aus 78,694 Th. wasserfreier Säure und 21,306 Th. Wasser, von welchen letzteren 10,653 beim Verwittern fortgehen. Es ist hieraus klar, dafs über die Verschiedenheit zwischen der Krystallform der Traubensäure und Weinsäure nichts geschlossen werden kann, da die erste ein Atom Wasser mehr enthält als die letztere.

Die Traubensäure giebt *ein saures Salz mit Kali,*

eben so schwerlöslich wie der Cremor Tartari. Wie dieser enthält es ein Atom Krystallwasser. Seine Schwerlöslichkeit im Wasser und die geringe Menge von Säure, welche mir zu Gebote stand, haben mir nicht erlaubt sie in so regelmäſsigen Krystallen zu erhalten, um etwas über deren Form auszumachen, welche jedoch von der des sauren weinsauren Kali's abzuweichen scheint. Die Weinsäure giebt bekanntlich mit Kali und Natron ein Doppelsalz, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es in groſsen regelmäſsigen Krystallen anschieſst. Die Traubensäure giebt kein solches Salz. Auch bei freiwilliger Verdunstung gesteht die allmälig eindickende Lösung zu einer verworrenen Salzmasse, von welcher ich nicht einmal weiſs, ob sie ein Doppelsalz oder ein Gemenge von beiden Salzen ist.

Wenn *saures traubensaures Kali* mit *reinem Antimonoxyd* gesättigt wird, so entsteht ein Doppelsalz, welches dem Tartarus antimonialis analog, aber in seiner Krystallform von diesem verschieden ist. Ich habe es zuweilen in Rhomboëdern, zuweilen in vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis und einer ganz stumpfen vierflächigen Zuschärfung erhalten. Es ist bekannt, daſs das saure weinsaure Kali, mit Antimonoxyd gesättigt, zwei verschiedene Salze giebt, von denen das eine krystallisirt, das andere aber, nach Herausnahme der Krystalle, zu einer farblosen, durchsichtigen, gummiähnlichen Masse eintrocknet, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht ist. Auch die Traubensäure giebt zwei Salze; aber das zuletzt anschieſsende bildet kleine, zarte, kurze, leichte Krystallnadeln, in welche sich bei freiwilliger Verdunstung die ganze Mutterlauge verwandelt; an der Sonne getrocknet, werden diese Nadeln endlich milchweiſs. Dasselbe ist der Fall mit dem gummiähnlichen weinsauren Salze, in welchem man nicht selten Spuren der eben erwähnten Nadeln sieht, wahrscheinlich von eingemengtem traubensaurem Salz herrührend.

Die *Kalksalze* beider Säuren bieten, wie Gay-Lussac gezeigt hat, die leichtst wahrnehmbaren Verschiedenheiten dar. Das traubensaure ist viel schwerlöslicher als das weinsaure, aber dennoch haben beide dieselbe Zusammensetzung, enthalten beide 4 Atome chemisch gebundenes Wasser. Das weinsaure Salz enthält 21,765 Procent Kalkerde, das traubensaure, bei 20° C. in einem Strom wasserfreier Luft getrocknet, hinterläfst nach gänzlicher Zerstörung der Säure im Feuer 21,775 Procent Kalkerde, welche sich ohne alles Aufbrausen in Salzsäure löst. Vermischt man eine Lösung von Gyps in Wasser mit ein wenig Traubensäure, so wird die Flüssigkeit nach einer Stunde getrübt, und nach 24 Stunden ist der gröfste Theil ihres Kalkgehalts als traubensaurer Kalk niedergeschlagen. Die Weinsäure bewirkt keine Trübung. Wenn man weinsauren und traubensauren Kalk, jeden für sich, in ein wenig verdünnter Salzsäure auflöst, und diese Lösung mit kaustischem Ammoniak sättigt, so fällt der traubensaure Kalk sogleich oder nach wenigen Augenblicken als eine weifse undurchsichtige, halb krystallinische Masse nieder; der weinsaure Kalk dagegen wird nicht gefällt, die Flüssigkeit müfste denn sehr concentrirt seyn, allein nach einer Weile beginnen klare Krystallpunkte auf dem Glase anzuschiefsen, welche allmälig zu erkennbaren Quadratoctaëdern anschiefsen. Diefs ist eine sehr zuverlässige Weise, diese Säuren zu erkennen, sobald man eine derselben in einer Flüssigkeit hat. Löst man traubensauren Kalk in Salzsäure, und überläfst die Flüssigkeit einer freiwilligen Verdunstung, so schiefst Traubensäure in Krystallen an; wenn sie aber in der Wärme verdunstet wird, so geht die meiste Säure fort, und Wasser läfst traubensauren Kalk ungelöst, wenn der Rückstand damit übergossen wird.

Walchner hat bemerkt, dafs die Traubensäure eine grofse Neigung besitzt, die edlen Metalle in reducirter Form zu fällen. Dieselbe Eigenschaft besitzt aber

auch die Weinsäure, sobald man nicht deren Doppelsalz von Kali und Natron in der Flüssigkeit hat. Löst man weinsaures Silberoxyd in kaustischem Ammoniak und verdunstet diese Lösung, so fällt metallisches Silber nieder, kohlensaures Ammoniak geht fort, und ein etwas gelb gefärbtes weinsaures Ammoniak bleibt zurück. Dasselbe geschieht mit der Traubensäure. Allein die Weinsäure hat eine so grofse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, dafs, wenn man weinsaures Kali mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, der Niederschlag weinsaures Silberoxyd-Kali ist, welcher sich in kaustischem Ammoniak löst, und daraus in Krystallen anschiefst, wenn das Ammoniak verdunstet.

Die Hauptsache in dieser Untersuchung, nächst einem bestimmten chemischen Unterschied zwischen der Trauben- und Weinsäure, ist: auszumitteln, wie weit die entsprechenden Verbindungen dieser Säuren mit andern Körpern isomorph oder heteromorph sind. Ungeachtet ich bisher einige Versuche angestellt habe, welche zu beweisen scheinen, dafs sie heteromorph sind, so besitze ich doch in dieser Art von Untersuchung eine zu geringe Erfahrung, als dafs ich diefs mit aller, in einem so wichtigen Falle nöthigen Bestimmtheit angeben könnte, und ich überlasse daher die Entscheidung anderen Personen, die sich mehr als ich mit diesem Gegenstande beschäftigen. Es läfst sich voraussehen, dafs, gleich wie wir bereits isomorphe Körper zusammengesetzt aus einer gleichen Anzahl verschiedenartiger und auf gleiche Weise mit einander vereinigter Elemente besitzen, wir auch eine Klasse von heteromorphen Körpern erhalten werden, worin eine gleiche Anzahl der nämlichen Elemente auf eine ungleiche Weise mit einander verbunden sind.

3. **Allgemeine Bemerkungen hinsichtlich der Körper, welche gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Eigenschaften besitzen.**

Um mit Leichtigkeit über diese Körper reden zu können, mufs man eine allgemeine Benennung für dieselben haben; und diese nimmt man am besten, wie mir scheint, aus dem Griechischen, als der gewöhnlichen Wurzel der wissenschaftlichen Terminologieen. Ich habe geglaubt zwischen den Benennungen: homosynthetische und isomerische Körper wählen zu müssen. Die erste ist aus *ὁμὸς*, gleich, und *συνθετὸς*, zusammengesetzt, gebildet, die letztere von *ἰσομερής* hat dieselbe Bedeutung, obgleich sie nur eigentlich so viel sagt als aus gleichen Theilen zusammengesetzt. Die letztere hat in Bezug auf Kürze und Wohlklang den Vorzug, und deshalb glaubte ich sie annehmen zu müssen.

Unter *isomerischen Körpern* verstehe ich also solche, welche, bei gleicher chemischen Zusammensetzung und gleichem Atomengewicht, ungleiche Eigenschaften besitzen. Es giebt noch eine andere Art Körper, welche, bei gleicher procentischen Zusammensetzung, ungleiche Atomengewichte besitzen, die meistentheils Multipla von einander sind; von dieser Art ist der Kohlenwasserstoff, CH, welcher, wenn anders die Analysen die erforderliche Zuverlässigkeit besitzen, bildet: 1) ölbildendes Gas, 2) ein anderes leicht zu Oel condensirbares Gas, mit doppelt so grofsem Atomengewicht wie das erstere, und 3) einen oder mehrere krystallisirte Körper. Diese schliefse ich nicht mit ein, da sie noch besser studirt werden müssen, und dann wahrscheinlich einen besonderen Collectivnamen erfordern.

Obgleich man schon seit einigen Jahren an den zwei verschiedenen, aus einem Atome Zinn und zwei Atomen Sauerstoff zusammengesetzten Oxyden, so wie an der Knallsäure und cyanigen Säure, wohl bestätigte Beispiele von isomerischen Körpern besafs, so mufs man doch die

Abhandlung Clarke's über die Verschiedenheiten zwischen dem gewöhnlichen und dem geglühten phosphorsauren Natron, seinem Pyrophosphat, als die erste Veranlassung zum näheren Studium dieser Körper betrachten. Die Traubensäure ist gerade zu rechter Zeit gekommen, um hievon eine fernere Entwicklung und Bestätigung zu geben.

Es ist nicht genug, dergleichen Körpern einen Collectivnamen zu geben, sie müssen auch ihren speciellen haben. Die Terminologie sich allmälig ausbilden lassen, wie es der Zufall giebt, hieße die Gelegenheit zur Einführung einer folgerichtigen wissenschaftlichen Sprache vorübergehen zu lassen, um erst nach der Verwirrung, welche die Planlosigkeit der gewählten Namen veranlaßt hat, darauf zurückzukommen. Ich will die Benennung der Phosphorsäure zum Beispiel nehmen. Man hat angefangen die Phosphorsäure, welche durch unmittelbare Vereinigung ihrer beiden Bestandtheile entsteht, Pyrophosphorsäure zu nennen, und behält den einfachen Namen Phosphorsäure für eine Modification derselben, welche, so weit wir wissen, nicht ohne Mitwirkung eines dritten Körpers, wie z. B. Wasser, Salpetersäure oder eines ähnlichen, zu Stande kommen kann. Der einfache wissenschaftliche Name müßte wohl für die unmittelbar aus den Bestandtheilen entstehende Verbindung aufbewahrt bleiben, und der Beiname der mittelbar gebildeten Modification gegeben werden. Wenn wir voraussetzen, daß es nur zwei isomerische Verbindungen von jeder Gattung giebt, was, obgleich wir nicht mehrere kennen, wohl nicht als ausgemacht zu betrachten ist, so können sie in den Nomenclaturen, denen das Lateinische zum Grunde liegt, durch Zusatz einer Partikel zu dem Namen unterschieden werden; dazu kann man mit Recht das griechische Wort *παρὰ* anwenden, weil es sagt, daß der Name eine Abweichung von dem einfachen Wort, mit dem *para* verbunden ist, bedeutet, z. B. *paradoxon.*

Wenn man die durch Glühen entstehende Phosphorsäure *acidum phosphoricum* und deren Salze *phosphate* nennt, so kann man die vom Wasser modificirte Säure *acidum paraphosphoricum* und deren Salze *paraphosphate* heifsen. Auf gleiche Weise können wir die Traubensäure *acidum paratartaricum* und deren Salze *paratartrates* nennen. Eins der Zinnoxyde, z. B. das aus der Lösung des flüchtigen Chlorids durch Kali gefällt, kann man *Oxydum parastannicum* nennen, und deren Salze z. B. *sulfas parastannicus etc.* Einige Willkührlichkeit mufs freilich in dieser Benennung dadurch entstehen, dafs es nicht immer leicht ist zu bestimmen, welcher von beiden Modificationen der einfache Name gegeben werden mufs.

In den Nomenclaturen, die das Gothische zur Wurzel haben, ist die Benennung nicht so leicht. Ich weifs für jetzt kein besseres Mittel, als die eine Modification *verändert* zu nennen; um indefs Mifsverständnissen vorzubeugen und einen bestimmten technischen Ausdruck zu gebrauchen, will ich *acidum paraphosphoricum* durch metamorphe Phosphorsäure, und den Namen ihrer Salze durch metamorphe phosphorsaure Salze übersetzen. In Zukunft wird man sicher bessere und leichter zu gebrauchende Benennungen auffinden.

Da eine chemische Formel nicht anders ist als der einfache Ausdruck der Gewichtsverhältnisse, so können die isomerischen Körper gleicher Art durch dieselbe Formel bezeichnet werden.

Vermuthlich ist die Zahl der Körper, welche isomerische Verbindungen geben, ziemlich grofs, ungeachtet sie bisher nicht beachtet worden sind. Ich habe ein Paar Mal gesehen, dafs basisches phosphorsaures Talk-Ammoniak, wenn es in einem Platintiegel anfangs zur Vertreibung des Ammoniaks gelinde erhitzt und darauf stark geglüht wurde, das Phänomen des Erglühens zeigte, wie ich es zuerst bei verschiedenen antimonsauren Salzen beobachtete, und welches man auch bei der Zirconerde, beim

Chromoxyd, Eisenoxyd, Kohleneisen u. s. w. wahrnimmt. Beim phosphorsauren Salze konnte ich es nicht nach Belieben hervorbringen, und daher kann ich die zu seiner Entstehung erforderlichen Umstände nicht angeben; indefs ist es schon genug, dafs es sich zuweilen einstellt. Es scheint den Uebergang aus einer isomerischen Modification in eine andere zu bezeichnen, weil das Paraphosphat, welches in den Tiegel gelegt wurde, nach dem Erglühen in Phosphat verwandelt ist. Es geht hieraus hervor, dafs alle Körper, welche dieses Phänomen erleiden, in eine andere isomerische Modification übergehen, obgleich daraus noch nicht folgt, dafs dieser Uebergang jederzeit von einem Feuerphänomen begleitet wird, zumal wir wissen, dafs eine chemische Verbindung oft mit Feuererscheinung verknüpft ist, die in einer grofsen Zahl von Fällen ohne dieses Phänomen zu Stande kommt. Es ist ferner wahrscheinlich, dafs die schnellen und bleibenden Veränderungen, welche verschiedene Körper beim Erhitzen in Flüssigkeiten erleiden, indem sie dabei, wie z. B. das Eiweifs, der Farbstoff des Bluts und der Faserstoff, aus dem löslichen und in den unlöslichen Zustand übergehen, auf einem ähnlichen Uebergang aus einer isomerischen Modification in eine andere beruhen. Dagegen scheint die Dimorphie verschiedener Salze, da sie nur eine mechanische und mit dem Auflösen ganz verschwindende Verschiedenheit ist, nicht hieher zu gehören.

Eine sehr wichtige, aber noch nicht zu beantwortende Frage ist die: Giebt es auch für die Elemente einen ähnlichen doppelten Zustand? — Wenn diese Idee, von einer Seite betrachtet, auch keine grofse Wahrscheinlichkeit hat, so kann man doch auf der andern Seite als Grund zu dieser Frage anführen: den verschiedenen Zustand der Kohle im Diamant und im Graphit; die Verschiedenheit des Platins, je nachdem es auf nassem Wege aus seinen Salzen durch Alkohol reducirt oder durch Glü-

ben des Platinsalmiaks erhalten worden ist; die Verschiedenartigkeit mehrerer Metalle, z. B. des Eisens, je nachdem sie bei einer niederen oder einer höheren Temperatur durch Wasserstoffgas reducirt worden sind; der ungleiche Zustand des Titans und Tantals, wenn sie durch Kalium reducirt und durch Wasser von diesem befreit worden sind, oder wenn man sie in höherer Temperatur durch Kohle reducirt hat; die ungleiche Brennbarkeit und Löslichkeit in Fluorwasserstoffsäure des Siliciums vor und nach dem Glühen, u. s. w. Wenn einerseits zugegeben werden muſs, daſs diese Verschiedenartigkeiten durch eine ungleiche Aggregation der kleinsten Körpertheilchen leicht zu erklären sind, so muſs man doch auch andererseits bedenken, daſs die Atome der einfachen Körper sich möglicherweise unter verschiedenen Umständen auf mehr als eine Weise zu regelmäſsigen Gestalten zusammenlegen können, und daſs eine Zusammenlegung auf diese oder jene Weise ein verschiedenes Verhalten zum Licht und eine verschiedene Neigung zur Verbindung mit anderen Körpern hervorbringen kann. — Aber dieſs heiſst fast zu viel vermuthen.

Folgende Körper gehören gegenwärtig bestimmt zu denen, die isomerische Modificationen besitzen.

1) *Zinnoxyd* und *Zinnchlorid* waren die ersten Körper, bei denen mit Sicherheit bei gleicher Zusammensetzung ungleiche chemische Eigenschaften nachgewiesen wurden. Ich habe in meinem Lehrbuche der Chemie ihre Verschiedenheiten umständlich angegeben; sie kamen zu unerwartet, als daſs sie einige Aufmerksamkeit hätten erregen sollen. Viele haben vielleicht auch geglaubt, es läge den Angaben ein Irrthum zum Grunde.

Bei der Titansäure hat Heinrich Rose analoge isomerische Modificationen aufgefunden.

2) *Cyanige Säure* und *Knallsäure* bilden das andere wohl erwiesene Beispiel; aber auch dieses hat in der Länge nur dahin geführt, daſs man sich bemühte, in

einigen der analytischen Versuche, welche veranlafsten diese Säuren als isomerisch zu betrachten, Fehler aufzusuchen, ohne doch dergleichen zu entdecken.

3) Die *Phosphorsäure* hat die Idee von einer gleichen Zusammensetzung mit ungleichen chemischen Eigenschaften zu gründen angefangen. Am bestimmtesten drückt sich hierüber Stromeyer aus; nach ihm liegt die Verschiedenheit nicht in dem Verhältnifs der Bestandtheile, »sondern in der ungleichen Weise, nach welcher sie verbunden sind, und in der ungleichen Condensation, welche sie erlitten haben« *).

Was die ungleiche Condensation betrifft, so kann sie wohl nur von den Phosphorsäuren selbst, und nicht von deren Bestandtheilen verstanden seyn. Dagegen hat Stromeyer die Begriffe über diese Erscheinung durch die von ihm angestellte Untersuchung sehr verdunkelt, da er aus ihr den Schlufs zieht, welchen wohl Wenige mit ihm theilen werden, dafs diese Säuren eine ungleiche Sättigungscapacität besitzen, deren Verhältnifs er durch die Menge von Silberoxyd ausdrückt, welche 100 Th. der geglühten und gewöhnlichen, d. h. metamorphen Säure sättigt, und für erstere 306,338 Th., für letztere 504,412 Theile beträgt. Gleichwohl ändert sich die Sättigungscapacität nicht, wenn das gewöhnliche oder metamorphe Natronsalz beim Glühen in das andere Salz übergeht. Ich habe überdiefs gegen die angeführten Mengen von Silberoxyd zu bemerken, dafs sie fehlerhaft sind, nicht nur in Bezug auf die Phosphorsäure, wenn man das von mir bestimmte Atomengewicht annimmt, sondern auch unter einander, so dafs beide nicht zu demselben Atomengewicht passen.

Was zunächst das gelbe phosphorsaure Silber betrifft, so habe ich dasselbe schon vor längerer Zeit genau analysirt **) und gefunden, dafs 100 Th. Phos-

*) Schweigger-Seidels Jahrbuch, Jan. 1830, S. 139.

**) *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi*, *V*. *p*. 400.

phorsäure darin nur 488 Th. Silberoxyd aufnehmen; was auch dem Atomengewicht der Phosphorsäure entspricht, Stromeyer's Resultat ist das Mittel aus drei, nach verschiedenen Methoden angestellten Versuchen, bei denen der Silberoxydgehalt um $\frac{1}{2}$ Proc. schwankt (von 83,183 bis 83,712 Proc.). So grofse Beobachtungsfehler sind gegenwärtig bei den chemischen Analysen nicht mehr zulässig, wenn diese so leicht wie im vorliegenden Fall anzustellen sind. Ich habe es demnach für ganz überflüssig gehalten, zur Bestätigung meiner älteren Analyse eine neue anzustellen; das gelbe phosphorsaure Silber ist $\dot{A}g^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}{}^2$.

Derselbe Einwurf läfst sich auch gegen Stromeyer's Analyse des von ihm pyrophosphorsaures Silber genannten Salzes machen, weil er von 100 Th. geglühtem phosphorsauren Natron, durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, bei einem Versuch 223,11 und bei einem andern 221,06 Th. phosphorsaures Silberoxyd bekam. Hier ist wieder ein Unterschied von $\frac{1}{2}$ Procent in dem Resultate von Versuchen, die auf gleiche Weise angestellt wurden.

Da ich früher keine Gelegenheit gehabt, dieses Salz zu analysiren, so habe ich eine Untersuchung desselben angestellt, und dabei gefunden, dafs es nicht weniger als drei Verbindungen von geglühter Phosphorsäure mit Silberoxyd giebt, nämlich ein Biphosphat, ein Sesquiphosphat und ein Phosphat. Die beiden ersten werden, obwohl sehr träge, von reinem Wasser zersetzt, und man erhält leicht eine Einmengung von ihnen in dem neutralen Salze, wenn man sie nicht mit besonderer Vorsicht zu verhindern sucht.

Das *Biphosphat* fällt nieder, wenn man eine Lösung von geglühter Phosphorsäure im Wasser mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es wird beim Auswaschen mit kaltem Wasser so langsam zersetzt, dafs man alles salpetersanre Silberoxyd auszie-

hen kann, ohne dafs sich mehr als ein geringer Theil des Salzes zersetzt. Bei 100° C. wird es weich und halbflüssig, und bei einer noch etwas höheren Temperatur schmilzt es zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten gesteht, zerspringt und völlig wie Krystallglas aussieht. Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich 64,517 Th. Silberoxyd und 35,483 Th. Phosphorsäure. Wäre das Salz beim Auswaschen nicht zersetzt worden, so hätten erhalten werden müssen 61,932 Th. Silberoxyd und 38,068 Th. Phosphorsäure.

Das *Sesquiphosphat* erhält man, wenn man das Biphosphat noch feucht in siedendheifses Wasser bringt, wobei es nach wenigen Augenblicken zu einer terpenthinähnlichen, klebrigen, langfadigen, grauen Masse zusammenschmilzt. Bei diesem Zusammenschmelzen verwandelt es sich in Sesquiphosphat, allein in den inneren Theilen erhält sich noch etwas Biphosphat, welches wegen der Zähigkeit der Masse schwer von dem Wasser erweicht wird, und deshalb zurückbleibt. Nachdem es eine kurze Zeit in dem siedenheifsen Wasser verweilt hatte und darauf mit kaltem Wasser abgespült worden war, erhielt ich eine Masse, welche für sich weit schwerer schmolz wie unter warmen Wasser. Das geschmolzene Salz bestand aus 69,583 Th. Silberoxyd und 30,417 Th. Phosphorsäure. Ein vom Biphosphat völlig befreites Salz würde 70,933 Th. Basis und 29,067 Th. Säure enthalten. Bekanntlich giebt auch die Kalkerde ein ähnliches, terpenthinartiges, klebriges Sesquiphosphat.

Ich habe von den Analysen dieser Salze, welche durch Auflösung in Salpetersäure und Fällung des Silbers zu Chlorsilber geschahen, das Detail nicht angeführt, weil es nicht möglich ist, diese Salze in vollkommner Reinheit zu erhalten, weshalb denn auch die Resultate nur als eine Annäherung zu betrachten sind.

Neutrales phosphorsaures Silberoxyd erhält man, indem man eine Auflösung von geglühtem reinen krystal-

lisirten phosphorsauren Natron mit einer Auflösung von frisch zuvor in der Hitze geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd niederschlägt. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen, geschmolzen, wobei er ein trübes emailartiges Glas gab, zu Pulver gerieben und in diesem Zustand gewogen. Da Stromeyer bei seinen Versuchen das doppelte Atomgewicht des Chlors statt 442,65 zu 450 annimmt, und schon daraus eine Abweichung vom wahren Resultat entstehen mufs, so glaubte ich die Analyse so anstellen zu müssen, dafs dieser Grund zu einer Verschiedenheit wegfalle. Ich zersetzte deshalb das Silbersalz durch Glühen mit seinem doppelten Gewichte an verwittertem kohlensauren Natron, und zwar in einem Platintiegel, welcher zuvor mit einem trocknen Beschlage von kohlensaurem Natron ausgefüttert worden war, damit nicht das Silber mit dem Platin in Berührung komme und sich daran befestige. Nachdem der Tiegel eine halbe Stunde lang gelinde geglüht hatte, wurde er bis zum beginnenden Schmelzen des Salzes erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Salz in Wasser gelöst, und das metallische Silber mit Wasser ausgekocht, und darauf auf dem Filtrum mit siedendheifsem Wasser gewaschen. 7,645 Th. phosphorsaures Silberoxyd gaben 5,435 Th. Silber, entsprechend 5,8571 Th. Silberoxyd; 100 Th. des Salzes bestehen also aus 76,351 Oxyd und 23,649 Säure. Da dieses ein wenig mehr ist als 76,49, was man der Rechnung nach erhalten müfste, so wurde die durchgegangene Lösung von phosphorsaurem und kohlensaurem Natron mit Salzsäure gesättigt, wobei die Flüssigkeit opalisirte, zum Beweis, dafs sie noch eine geringe Menge Silber enthielt, die indefs zu klein war, als dafs sie sich mit Sicherheit hätte bestimmen lassen. Der Versuch ist indefs vollkommen hinreichend, zu beweisen, dafs dieses Silbersalz genau die Zusammensetzung besitzt, welche dem neutralen phosphorsauren Silberoxyd zukommt.

Als die saure Flüssigkeit, in welcher sich das Ses-

quiphosphat in der Wärme gebildet hatte, filtrirt und abgedunstet wurde, setzte sich aus ihr beim Verdunsten eine emailweiſse krystallinische Kruste ab. Ich habe sie analysirt und gefunden, daſs auch sie neutrales phosphorsaures Silberoxyd ist. Die rückständige Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten einen dicken farblosen Syrup, meist aus Phosphorsäure bestehend, welcher bei Wiederauflösung in Wasser ein gelatinöses, aber nicht gelbes Silbersalz zurückließs, das ich jedoch nicht analysirt habe.

Vermuthungsweise muſs ich hier anführen, daſs, obgleich von der Arseniksäure noch keine isomerische Verbindungen entdeckt worden sind, und die bisher bekannte in ihrem Verhalten zum Silberoxyd der metamorphen Phosphorsäure entspricht, es dennoch scheint, als deuteten bei der arsenigen Säure das ungleiche Ansehen und die ungleiche Löslichkeit in Wasser auf zwei verschiedene isomerische Modificationen.

4) Das *Cyan* soll nach Johnston's Versuchen *) in zwei isomerischen Modificationen erhalten werden können, von denen die eine das Cyangas ist, und die andere eine starre, schwarze, wie Kohle aussehende Masse, welche bei Zersetzung des Cyanquecksilbers im Destillationsgefäſse zurückbleibt.

5) In der organischen Natur findet sich wahrscheinlich auch eine groſse Menge isomerischer Körper. Die hier beschriebenen Weinsäuren sind wohl das erste genau constatirte Beispiel, allein im Kurzen wird man gewiſs mehrere finden. So z. B. hat Prout gefunden, daſs krystallisirter Traubenzucker und Harnzucker genau dieselbe Zusammensetzung haben wie der Milchzucker. Beide enthalten Wasser, dessen Menge im Traubenzucker zwar nicht bekannt, aber wenn sie gleich ist mit der im Milchzucker, würde daraus folgen, daſs diese Körper zu denen gehören, welche ich isomerische genannt habe.

*) *Edinburg Journ. of Science N. S., Juli* 1829, *p.* 119.

II. *Beitrag zur Beantwortung der Frage, ob Chlor, Jod und mehrere andere Metalloïde säuren- und basenbildende Körper wie der Sauerstoff seyen;*

von P. A. von Bonsdorff.

(*Vetensk. Acad. Handling. f.* 1830, *Pt.* 1. Fortsetzung der im Bd. 93. S. 267. abgebrochenen Abhandlung.)

Bevor ich zu der Reihe von Versuchen übergehe, welche ich weiterhin aus einander setzen werde, mag es mir erlaubt seyn, noch einige ergänzende Bemerkungen über verschiedene der Verbindungen vorauszuschicken, welche ich in dem früheren Theil meiner Abhandlung zwar beschrieben, aber späterhin Gelegenheit gehabt, noch näher zu untersuchen.

Unter den Chloro-Hydrargyriaten habe ich früher von der aus 1 Atom Kaliumchlorid und 2 Atomen Quecksilberchlorid bestehenden Verbindung gesagt, dafs sie in groben nadelförmigen Krystallen, zusammengewachsen zu sternförmigen Gruppen, anschiefse *). Ich habe später hin gefunden, dafs eine wäfsrige Auflösung des genannten Salzes, welche man in einem etwas hohem Glase, dessen Ränder zur Verhinderung der Efflorescenz mit etwas Talg bestrichen sind, bei Sommerwärme verdunsten läfst, dünne oder plattgedrückte vierseitige Prismen giebt, an denen der Winkel zwischen der Basis und den Seitenflächen nur zwei bis drei Grad vom rechten Winkel abzuweichen scheint. Ich führe diefs besonders aus dem Grunde an, weil ich, wie man weiterhin sehen wird, eine andere Verbindung gefunden habe, die in derselben Form anschiefst, und die, obgleich ein anderes elektrone-

*) Poggendorff's Annalen, 1829, No. 9. S. 125.

negatives, oder, nach meiner Ansicht gesprochen, ein anderes säure- und basenbildendes Element enthaltend, doch eine vollkommen analoge Zusammensetzung besitzt, und daher nach allem, was sich an den dünnen, fast lamellenförmigen Krystallen dieses Salzes beobachten läfst, mit jenem isomorph ist.

In Bezug auf die Verbindung aus 5 At. Quecksilberchlorid und 1 At. Calciumchlorid verdient bemerkt zu werden, dafs wenn eine nicht vollkommen mit Quecksilberchlorid gesättigte Lösung von Calciumchlorid der freiwilligen Verdunstung bei warmer Winterluft überlassen wird, grofse Krystalle mit einer Menge Flächen anschiefsen, doch nicht so vollkommen ausgebildet, dafs die Gestalt mit Sicherheit erkannt werden könnte; einer der Hauptwinkel scheint 125° oder nahe so viel zu betragen. Da ich noch eine dritte Verbindung von den genannten Chloriden vermuthete, so analysirte ich diese Krystalle, erhielt aber dasselbe Resultat wie bei dem, in Octaëdern oder Tetraëdern nach dem angeführten Verhältnifs anschiefsenden Salz, nämlich 85,23 Quecksilberchlorid, 6,65 Calciumchlorid und 8,12 Wasser. Der gefundene Winkel von 125° kann daher nur einem Cubo-Octaëder angehören, der dritten Krystallform aus dem regelmäfsigen Systeme, welche dieses eigen genug und gerade nicht einfach zusammengesetzte Salz darbietet.

Was das *Chloro-Platinas Calcicus* betrifft, so mufs ich bemerken, dafs eine Lösung desselben, welche bei geringer Trockenheit der Luft einem sehr langsamen Verdunsten ausgesetzt war, dabei sehr deutliche rhombische Prismen mit Seitenwinkeln von 90° und einigen wenigen Graden, nebst einer nur unbedeutend schief angesetzten Endfläche gab. Ihr lockerer, fast pulverförmiger Zusammenhang läfst keine nähere Bestimmung zu, aber aller Vermuthung nach ist die Krystallform isomorph mit der des Strontiumsalzes, dessen rhombische Prismen, wie ich früher angeführt habe, einen Winkel von 93° in den

Seitenflächen bilden. Bestätigt wird diefs aufserdem durch die vollkommen analoge Zusammensetzung, wobei ich hinzusetzen mufs, dafs die früher von mir aus einer nicht in allen Theilen ganz sicheren Analyse hergeleitete Formel: $CaCl + PtCl^2 + 8Aq.$ *), durch eine neue Zerlegung des in prismatischen Krystallen angeschossenen Salzes mittelst der Reduction durch Wasserstoffgas vollkommen bestätigt worden ist.

Das gefundene und das daraus berechnete Resultat ist nämlich folgendes:

		Chlor.	Berechn. Resultat.
Platinchlorid	56,79	24,10	57,08
Calciumchlorid	19,45	11,66	18,76
Wasser	24,76		24,16
	100,00		100,00.

Einige Zeit, nachdem ich meine ersten Versuche zum Erweise, dafs das Chlor als ein säuren- und basenbildender Körper eine eigene Klasse von Salzen hervorbringe, angestellt hatte, trat Balard mit der interessanten Entdeckung eines einfachen Körpers hervor, welcher durch seine physischen und chemischen Charaktere in die Reihe der elektro-negativen Elemente neben dem Chlor zu stehen kommt, oder gewissermafsen das Verbindungsglied zwischen dem Chlor und Jod ausmacht. Da der neuentdeckte Körper, den man mit dem Namen *Brom* bezeichnet hat, in seinem chemischen Verhalten zu andern Körpern eine so grofse Analogie mit den beiden ebengenannten Elementen zeigt, so schien es mir sehr natürlich, dafs seine binären Verbindungen mit elektronegativen und elektro-positiven Metallen, gleich den entsprechenden binären Verbindungen des Chlors und Jods, nach der von mir aufgestellten Ansicht, Körper bilden würden, die den Säuren und Basen analog wären, und sich folglich wie diese unter einander zu Salzen verbänden.

*) A. a. O. No. 10. S. 254.

Mit besonderer Rücksicht auf die elektro-negativen Metalle, deren Verbindungen mit Chlor ich bisher untersucht hatte, unternahm ich daher eine Untersuchung über die Verbindungen der Bromide dieser Metalle mit den Bromiden der elektro-positiven Metalle. Das Resultat dieser Versuche hat gezeigt, dafs die elektro-negativen Bromide, wenigstens die von mir in dieser Beziehung geprüften, nämlich die vom Quecksilber, Platin, Gold und Palladium, ohne Ausnahme, auf gleiche Weise wie die Chloride Verbindungen mit den Bromiden der elektro-positiven Metalle eingehen; zugleich hat sich bei dieser Untersuchung ergeben, dafs das Brom, auch als Säuren- oder Basenbildner die auffallendste Aehnlichkeit mit dem Chlor zeigt, und dafs die analogen Salze beider Körper, wenigstens in den meisten Fällen, neue und schlagende Beweise von der Isomorphie einfacher Körper und deren analogen Verbindungen abgeben.

Ich gehe nun zur Auseinandersetzung der von mir auf diesem Felde angestellten Untersuchungen über, und werde dabei der Kürze wegen eine analoge lateinische Nomenclatur wie früher anwenden.

Bromo-Hydrargyriate.

Das *Quecksilberbromid*, oder die höchste Verbindung des Broms mit Quecksilber besitzt eine solche Aehnlichkeit mit dem Chloride dieses Metalls, dafs man, wenn man diefs Chlorid zum Vorbild nimmt, die der Theorie nach möglichen Verbindungen leicht und sicher erhält. Eine Auflösung des Quecksilberbromids in Wasser reagirt, besonders wenn man Wärme zu Hülfe nimmt, ganz deutlich als Säure auf Lackmuspapier, und diese Reaction wird durch die Bromide elektro-positiver Metalle, wie Kalium, Natrium, Barium, Calcium, Magnesium, Mangan u. s. w., vollkommen aufgehoben oder neutralisirt. Auch habe ich die den Chloro-Hydrargyriaten ähnlichen Verbindungen erhalten, wenn ich eine gesättigte kalte Auf-

lösung der elektro-positiven Bromide mit trocknem Quecksilberbromid behandelte, welches sich darin mit vieler Begierde auflöste. Die gesättigten Lösungen filtrirt und abgedunstet, entweder bei gewöhnlicher Temperatur im warmen Zimmer oder unter der Evaporationsglocke *), ließsen sehr leicht krystallisirende Verbindungen zurück. Alle Salze, welche ich erhalten habe, sind leicht löslich im Wasser; ein Theil derselben ist unveränderlich an der Luft, ein anderer zerfliefslich. Das zu diesen Verbindungen angewandte Quecksilberbromid wurde durch Behandlung von metallischem Quecksilber mit Brom und Wasser in Digestionswärme, durch Auflösung des Gemenges in siedendem Wasser und Krystallisation bereitet; die übrigen Bromide wurden meistens dargestellt durch Auflösung der Metalloxyde oder deren Carbonate in Bromwasserstoffsäure, bereitet aus Brom mittelst Schwefelwasserstoff.

Bromo-Hydrargyrias Kalicus. Das Quecksilberbromid verbindet sich wenigstens in zwei Verhältnissen mit dem Kaliumbromid. Die kalte gesättigte Auflösung, in gewöhnlicher Zimmer-Temperatur zum Verdunsten hingestellt, giebt dünne oder plattgedrückte rhombische Prismen mit Endflächen, die unter einem nicht viel von 90° abweichenden Winkel gegen die Seitenflächen neigen. Allem Vermuthen nach sind diese Krystalle isomorph mit denen der mittleren Verbindung aus Quecksilberchlorid und Kaliumchlorid (S. 336.). Das Salz hält sich unverändert an mehr oder weniger trockner Luft und ist löslich in Alkohol. Die Analyse desselben wurde mit 0,718 Grm. vollkommen auf dieselbe Weise angestellt, wie ich sie bei den Versuchen mit den Chloro-Hydrargyriaten beschrieben habe, nämlich durch Sublimation in einem kleinen mit einer zweiten Kugel versehenen Glasapparat **).

*) S. diese Annalen, Bd. 91. S. 604.

**) S. diese Annalen, Bd. 93. S. 121.

Das Wasser wurde vorsichtig ausgetrieben, das Quecksilberbromid sublimirt, und das Kaliumchlorid blieb zurück, so dafs das Gewicht eines jeden Bestandtheils für sich bestimmt werden konnte. Das Resultat der Analyse war folgendes:

		Brom.	Berechn. Verhältn.
Quecksilberbromid	72,42	31,58	72,61
Kaliumbromid	24,10	10,06	23,75
Wasser	3,48		3,64
	100,00		100,00

welchem zufolge die chemische Constitution des Salzes durch

$$K\,Br + Hg\,Br + 2\dot{H}$$

ausgedruckt wird, eine Formel, welche der für das genannte Chloro-Hydrargyriat ganz analog ist.

Vermischt man eine Auflösung des eben beschriebenen Salzes mit einer Auflösung von etwa einer gleichen Menge Kaliumbromid, und läfst das Gemenge verdunsten, so setzt sich ein Salz in prismatischen Krystallen ab, welches eine eigene Verbindung zu seyn scheint, und vermuthlich ein Atom von jedem Bestandtheil enthält, wie das analoge Salz aus Quecksilberchlorid und Kaliumchlorid. Diefs prismatische Salz ist unveränderlich an der Luft.

Bromo-Hydrargyrias Natricus schiefst in prismatischen Nadeln an, die in einer trocknen Luft, wie in erwärmter Winterluft haltbar sind, in weniger trockner Luft aber feucht werden. Als dieses Salz in trockner Form in einem offnen Gefäfse aufbewahrt wurde und dabei durch die gerade nicht sehr feuchte Zimmerluft (in Folge einer ähnlichen Beschaffenheit der freien Luft) in eine Flüssigkeit übergegangen war, fanden sich nach einigen Tagen, während der die äufsere Luft kälter und trockner geworden war, ziemlich gröfse Krystalle in platten rhombischen Prismen mit schiefen Basen angeschossen,

denen ähnlich, welche das eben beschriebene Kaliumsalz giebt.

Bromo-Hydrargyrias Baryticus schiefst in prismatischen, stark glänzenden Krystallen an, welche sich in einer etwas trocknen Atmosphäre halten, in feuchter aber zerfliefsen.

Bromo-Hydrargyrias Calcicus. Wie das Calciumchlorid, bildet das Calciumbromid zwei verschiedene Verbindungen. Durch Verdunstung der mit Quecksilberbromid gesättigten Lösung von Calciumbromid, bei gelinder Wärme oder unter der Evaporationsglocke, so wie auch durch freiwillige Verdunstung in trockner Luft, schiefst zuerst ein Salz in octaëdrischen oder tetraëdrischen, stark glänzenden Krystallen an, welche in trockner Luft sich halten, und, mit ein wenig Wasser übergossen, sich zersetzen, aber durch Wärme wieder aufgelöst werden können, und dann auf's Neue anschiefsen. Die von diesen zuerst angeschossenen Krystallen abgegossene Lösung giebt, bei weiterer Verdunstung in der Wärme oder unter der Evaporationsglocke, eine andere Verbindung in Prismen oder nadelförmigen Krystallen, welche im höchsten Grade, selbst in trockner Luft, zerfliefslich sind.

Man wird aus dieser Beschreibung ersehen, dafs diese Salze die gröfste Aehnlichkeit mit den Chloro-Hydrargyriaten des Calciumchlorids besitzen, und ohne Zweifel würde die Analyse dieser Salze auch eine analoge Zusammensetzung nachweisen, wie in diesen Annalen, Bd. 93. S. 131., angeführt ist *).

Bromo-Hydrargyrias Magnesicus. Auch Magnesiumbromid giebt mit dem Quecksilberbromid zwei besondere Verbindungen. Die erste schiefst in dünnen breitblättrigen Krystallen an, welche sich selbst in einer we-

*) Eine mit dem zuerst angeschossenen Salze unternommene Analyse hat auch diesen Schlufs bestätigt, obgleich sie nicht so vollkommen genaue Rosultate gegeben, dafs sie hier angeführt zu werden verdienten.

niger trocknen Luft halten; die andere, welche hernach beim Verdunsten unter der Evaporationsglocke krystallisirt, gleicht in der Schnelligkeit, mit der es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, dem Calciumsalz. Auch in diesen Magnesiumsalzen zeigt sich eine sichtliche Analogie mit den entsprechenden Chloro-Hydrargyriaten.

Bromo-Hydrargyrias Manganosus schiefst in prismatischen Krystallen an, ausgezeichnet durch eine hellrothe Farbe, und selbst in einer trocknen Luft schnell feucht werdend.

Bromo-Hydrargyrias Ferrosus giebt bei einer langsamen Verdunstung unter der Evaporationsglocke prismatische Krystalle, welche eine trübe gelbliche Farbe besitzen, und in gewöhnlicher sehr bald zerfliefsen.

Bromo-Hydrargyrias Zincicus schiefst in prismatischen oder tafelförmigen Krystallen an, die sich in trockner Luft halten, in feuchter jedoch zerfliefsen.

Bromo-Platinate.

Platinbromid, bereitet durch Auflösung von Platinschwamm in einem Gemenge von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure, und nachherige Verdunstung bei etwa 70° bis zur Trockne, giebt noch viel leichter als die auf eine ähnliche Weise dargestellte Auflösung von Platinchlorid eine reine und von überschüssiger Säure freie Verbindung. Sie bildet eine braune krystallinische Masse, welche sich mit rothgelber Farbe in Wasser löst. Eine so bereitete klare Auflösung wurde zu den Versuchen angewandt, die ich nun beschreiben werde.

Das Platinbromid reagirt deutlich als Säure auf Lackmustinktur, und diese Reaction wird wenigstens von den meisten Bromiden elektropositiver Metalle wieder aufgehoben, desto deutlicher, je mehr man von diesen zusetzt, wobei ich mich auf das berufen mufs, was in der früheren Abhandlung bereits über die Reaction des Platinchlorids gesagt worden ist. Zur Darstellung der weiterhin

beschriebenen Salze wurde eine wäſsrige Auflösung des Platinbromids mit einer Auflösung von elektro-positivem Bromid vermischt, und darauf in gelinder Wärme, oder besser noch unter der Evaporationsglocke abgedunstet. Die angeschossene Verbindung wurde darauf leicht von der gewöhnlich im Ueberschuſs hinzugesetzten Basis abgesondert, und durch eine abermalige Krystallisation gereinigt. Die Beschreibung der folgenden Salze wird zeigen, daſs wenigstens die meisten Verbindungen eine ausgezeichnete Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chlorsalzen besitzen.

Bromo-Platinas Kalicus. Wird eine concentrirte Lösung von Platinbromid mit einer ebenfalls etwas concentrirten Auflösung von Kaliumbromid vermischt, so entsteht ein cochenillrother, feinkörniger Niederschlag, welcher eine Verbindung beider Bromide ist. Vermischt man beide Lösungen etwas verdünnt und stellt sie darauf zum Verdunsten in die Wärme hin, so setzt sich diese Verbindung in kleinen Krystallen ab, welche sich durch eine etwas höhere und ausnehmend schön rothe Farbe auszeichnen. Die Verbindung ist schwerlöslich in Wasser und unlöslich in Alkohol, verknistert in der Wärme während die Farbe dabei dunkler wird, und zersetzt sich darauf unter Entwicklung von Bromgas.

Zur Analyse dieses Salzes wurden von dem durch Fällung bereiteten 0,754 Grm. in der Kugel eines kleinen Apparats, welcher aus einer Glasröhre von etwa $\frac{1}{3}$ Zoll im Durchmesser geblasen war, wohlgetrocknet, und darauf mit Wasserstoffgas reducirt, so wie es in dem früheren Theil dieser Abhandlung bei der Analyse des Chloro-Platinas Stronticus angegeben ist. Das Resultat dieser Analyse war, daſs 100 Th. dieses Salzes 26,06 Th. metallischen Platins und 31,03 Kaliumbromid gaben, und es verdient dabei bemerkt zu werden, daſs sich bei der Erhitzung nur eine unbedeutende Menge Wasser abschied. Da das Platinbromid aller Vermuthung nach eine analoge

Zusammensetzung wie das Platinchlorid besitzt, so müssen, nach dem von Hrn. Prof. Berzelius bestimmten Atomengewicht des Broms, 26,06 Th. Platin 41,36 Th. Brom aufnehmen. Hienach wird das durch den Versuch erhaltene und das berechnete Resultat folgendes:

		Brom.	Berechn. Verhältn.
Platinbromid	67,42	41,36	68,50
Kaliumbromid	31,03	20,67	31,50
Wasser als Verlust	1,55		
	100,00		

und zugleich wird die Formel für die Zusammensetzung des Salzes:

$$KBr + PtBr^2.$$

Die Verknisterung, welche besonders bei dem durch Verdunstung erhaltenen Salze stattfindet, und die unbedeutende Menge Wasser, welche sich bei der Analyse abschied, scheinen anzudeuten, dafs das Salz kein chemisch gebundenes Wasser enthält, und diefs wird auch durch das Resultat der Analyse bestätigt, im Fall das Verhältnifs des Broms zum Platin in dieser Verbindung richtig berechnet worden ist. Diefs Salz zeigt demnach sowohl in der Zusammensetzung als in den Eigenschaften eine vollkommene Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Chlorsalz des Platins.

Bromo-Platinas Natricus schiefst, wie das entsprechende Chloro-Platinat, in rhombischen Prismen mit schief angesetzten Endflächen an. Das Salz zeichnet sich durch eine schön dunkel ponceaurothe Farbe aus, hält sich unverändert an der Luft, ist leichtlöslich im Wasser und Alkohol, und enthält eine bedeutende Portion Krystallwasser.

Bromo-Platinas Baryticus ist ein rothes prismatisches Salz, welches, wenigstens in warmer Winterluft, unveränderlich bleibt.

Bromo-Platinas Calcicus bildet prismatische Kry-

stalle von zinnoberrother Farbe, die sich in trockner Form halten, selbst wenn die Luft ein wenig feucht ist.

Bromo-Platinas Magnesicus krystallisirt leicht in Prismen von einer etwas dunkleren Farbe als das vorhergehende Salz. Es bleibt auch in gewöhnlicher Luft ziemlich unverändert.

Bromo-Platinas Manganosus krystallisirt in sechsseitigen Prismen, die eine etwas dunkle rothe Farbe besitzen und isomorph mit dem entsprechenden Chloro-Platinat zu seyn scheinen. Das Salz hält sich in einer warmen Winterluft, zerfliefst aber in einer feuchten Atmosphäre.

Bromo-Platinas Zincicus schiefst theils in Strahlenbüscheln an, theils in regelmäfsigen sechsseitigen Prismen mit rhomboëdrischen Endflächen, die mit dem entsprechenden Chlorsalz isomorph sind. Die Krystalle, welche sich durch eine schöne hochrothe Farbe auszeichnen, halten sich unverändert, selbst in einer weniger trocknen Luft. Aller Vermuthung nach sind die drei letzten Salze, oder wenigstens das Mangan- und Zinksalz mit einander und mit den entsprechenden Chloro-Platinaten isomorph.

Bromo-Aurate.

Goldbromid wird auf eben die Weise, welche beim Platinbromid angegeben ist, leicht und sehr rein erhalten; auch werden seine Verbindungen mit elektro-positiven Bromiden auf eine ähnliche Weise wie die des Platinbromids dargestellt.

Die Verbindung mit *Kaliumbromid* schiefst in rhombischen Prismen an, oder in dünnen Blättern von einer etwas zusammengesetzteren Form mit halb metallischem Glanz und einer Farbe, die beim Hindurchsehen schön purpurroth ist, beim Daraufsehen aber dem natürlich krystallisirten Eisenoxyd gleicht. Die Krystalle verwittern in trockner Luft und erhalten dann ein blutsteinartiges Ansehen. Das *Natriumsalz* gleicht dem vorhergehenden

in Farbe und Ansehen, scheint aber nicht zu verwittern. Beide sind träglöslich in Wasser, und färben, wie alle Bromo-Aurate, das Wasser stark röthlich gelbbraun, wogegen die Bromo-Platinate sich mit heller, mehr rother als gelber Farbe auflösen. Das *Bariumsalz* schiefst in rothbraunen Prismen an, die selbst in einer weniger trocknen Luft nicht feucht werden. Die *Magnesium*- und *Mangan*-Salze bilden dunkelbraune, mit einer röthlichen Farbe etwas durchscheinende Krystalle von einer rhombisch-prismatischen Form. Sie halten sich in trockner oder erwärmter Winterluft, zerfliefsen aber, besonders das letztere, in einer feuchten Atmosphäre. Das *Zinksalz* bildet dunkel braunrothe prismatische Krystalle, welche auch in trockner Luft sehr schnell zerfliefsen.

Bromo-Palladiate.

Das Palladiumbromid wird durch Auflösung des Palladiums in Bromwassersäure, die mit etwas Salpetersäure versetzt ist, leicht erhalten. Die Verbindung bildet eine kastanienbraune Masse, die in Wasser unlöslich ist, weshalb sich eine Auflösung derselben nur durch einen Ueberschufs von Bromwasserstoffsäure bewerkstelligen läfst. Auch dieses Bromid scheint Verbindungen mit den Bromiden elektro-positiver Metalle einzugehen, wenn man die erwähnte saure Auflösung des Palladiums mit der Lösung eines basischen Bromides vermischt und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, wobei die Bromwasserstoffsäure fortgeht. Ich habe nur Gelegenheit gehabt Verbindungen mit Kalium-, Barium-, Mangan- und Zinkchlorid anzustellen. Sie alle bilden leichtlösliche Salze von einer mehr oder weniger dunkelbraunen Farbe; ihre Krystallisation habe ich aus Mangel an hinreichendem Material nicht beobachten können. Die drei erstgenannten geben nadelförmige Krystalle, welche auch in einer feuchteren Luft sich halten.

Nachdem ich solchergestalt mehr oder weniger umständlich dargelegt habe, in welcher Beziehung drei der elektro-negativsten Elemente, Chlor, Brom und Jod, zu einer Menge anderer einfacher Körper stehen, wenn sie mit ihnen Verbindungen erster und zweiter Ordnung eingehen, scheint es mir auch zweckmäfsig, mit wenigen Worten der Analogie zu gedenken, welche mit jenen Körpern der hypothetisch elektro-negative Bestandtheil der Flufssäure in seinen Verbindungen zeigt. Betrachtet man nämlich die genannte Säure als eine Wasserstoffsäure, wozu man gegenwärtig allen Grund hat, so ist es klar, dafs man aus demselben theoretischen Gesichtspunkte die sogenannten Doppelsalze dieser Säure als Salze betrachten müsse, so dafs also die *Fluo-Silicate, Fluo-Titanate, Fluo-Tantalate etc.* Verbindungen sind von den Fluoriden elektro-negativer Metalle, als Säuren (*Acidum fluo-silicium, fluo-titanicum* und *fluo-tantalicum*) mit den Fluoriden elektro-positiver Metalle, als Basen. Hr. Prof. Berzelius hat in seiner » *Untersuchung über die Flufsspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen* » *) die Chemiker mit einer Menge solcher Salze, besonders von der Fluo-Kieselsäure, bekannt gemacht, und aller Vermuthung nach giebt es auch eine grofse Anzahl analoger Salze mit den Fluoriden anderer elektro-negativen Metalle.

Endlich mag es mir erlaubt seyn, noch in Betreff der in theoretischer Hinsicht so wichtigen Frage, zu deren Beantwortung ich durch diese Abhandlung einen Beitrag zu liefern gesucht habe, einige allgemeine Bemerkungen aufzustellen.

*) Diese Annalen, Bd. 77. S. 1. und 169., Bd. 78. S. 113. und Bd. 80. S. 1. und 117.

Ich habe vorhin auf die Reaction aufmerksam gemacht, welche die Chloride und Bromide von Quecksilber und Platin gleich den gewöhnlichen Säuren auf den Farbestoff des Lackmus ausüben, und dabei gezeigt, dafs diese Reaction von den Chloriden und Bromiden elektropositiver Metalle aufgehoben oder neutralisirt wird. Wenn nun die Eigenschaften dieser in elektro-chemischer Hinsicht entgegengesetzten Chloride und Bromide in jeder Beziehung analog mit den sauerstoffhaltigen Säuren und Basen (Alkalien) seyn sollen, so müssen, scheint es, auch die Chloride und Bromide der elektro-positiven Metalle eine ähnliche Wirkung, wie die Alkalien, auf die Pflanzenfarben ausüben, folglich die blauen in grüne, und die rothe Farbe des Fernambucks in eine bläuliche verwandeln. Hiebei mufs man indefs nicht unbeachtet lassen, ja sogar vielleicht mit besonderer Aufmerksamkeit erwägen, dafs im Allgemeinen die Reaction, welche Säuren und Alkalien ausüben, keine unmittelbare Wirkung dieser Körper für sich ist, sondern immer, wie mir scheint, eine Wirkung auf deren Verbindungen mit Wasser, und dafs, wenn Säuren und Basen nicht reagiren, diefs davon herrührt, dafs sie entweder keine Verbindung mit Wasser eingehen, oder auch, wenn es der Fall ist, diese Verbindung unlöslich ist in einem Ueberschufs von Wasser, welches das nothwendige Vehikel aller solcher Veränderungen der Pflanzenfarben abgiebt. Und obgleich das Verhalten des Wassers zu Chloriden und Bromiden gewifs mit dem zu oxydirten Körpern nicht als ganz vollkommen analog betrachtet werden kann, sofern nämlich eins der Elemente des Wassers, nämlich der Sauerstoff, auch ein Bestandtheil der Oxyde ist; ferner es noch unentschieden ist, ob im Allgemeinen elektro-negative zusammengesetzte Körper immer Verwandtschaft haben zu elektro-positiven zusammengesetzten Körpern; — so scheinen doch die Reactionen der Chloride und Bromide elektro-positiver Me-

talle unter denselben Umständen wirklich stattzufinden, und, wenn sie auch sehr oft schwach und langsam erscheinen, doch immer mit Leichtigkeit wahrnehmbar zu seyn.

Benetzt man ein Stück Fernambuckpapier mit der wäfsrigen Lösung von dem Chloride eines elektro-positiven Metalles, wie Kalium, Natrium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan und Zink, und läfst sie eine Zeit lang wirken, so findet man Folgendes.

Die Einwirkung der beiden ersten Chloride verschwindet bald, und, nachdem die mit der Lösung befeuchtete Stelle des Papiers getrocknet ist, zeigt sich die Farbe des Fernambuckpapiers ganz unverändert. Die Wirkung des Barium- und Strontiumchlorids ist äufserst schwach, und verschwindet nach einiger Zeit gänzlich. Endlich verwandeln die Chloride von Calcium, Magnesium, Mangan und Zink die rothe Farbe in eine bläuliche, von sehr nahe derselben Nüance, wie sie durch Alkalien hervorgebracht wird, auch zeigt sich diese Reaction nach einem halben oder ganzen Tag am stärksten und deutlichsten. Betrachten wir nun das Verhalten der genannten Chloride zum Wasser, so finden wir, dafs die zuletzt genannten Chloride aus dem Grunde die merklichste Reaction zeigen, weil sie eine starke Verwandtschaft zum Wasser besitzen, und dasselbe auch bei einer trockneren Beschaffenheit der Luft zurückhalten, dafs die Chloride von Barium und Strontium zwar das Wasser zu einer festen Verbindung aufnehmen, in trockner Luft aber bald durch Verwitterung wieder verlieren, weshalb diese Chloride auch ganz zu reagiren aufhören; endlich, dafs Kalium- und Natriumchlorid sich unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht mit Wasser verbinden, und daher auch ohne alle Art von Wirkung auf die Pflanzenfarben bleiben *).

*) Auch auf diejenigen blauen Pflanzenfarben, welche wie die Ackeleyblumen, von den Alkalien grün gefärbt werden, ist die Wir-

Wahr ist es, alle diese Reactionen sind, verglichen mit denen der Alkalien, nur schwach, aber sie sind doch merkbar, und immer desto deutlicher, je heller oder schwächer das Papier mit Fernambuck gefärbt wurde; auch scheint mir, übereinstimmend mit meiner früheren Bemerkung, als müsse das Wasser gewissermafsen für die Chloride fremdartiger *) als für die alkalischen

kung ungefähr dieselbe, und die Farbenveränderungen durch die wasseranziehenden Chloride auf jede Weise merkbar.

*) Dieser Ausdruck und diese Bemerkung verdienen mit einigen Worten näher erklärt zu werden. Alle Oxyde, welche sich mit Wasser verbinden, halten es mit starker Verwandtschaft zurück, und eine solche Verbindung erträgt die höchste Temperatur ohne Zersetzung. Chloride und Bromide dagegen, wenn sie auch anscheinend eine grofse Verwandtschaft zum Wasser besitzen, unterscheiden sich doch dadurch von jenen, dafs ihre Verbindungen mit Wasser schon von einer unbedeutenden Wärme zersetzt werden, und sogar in bedeutendem Grade auf dem hygrometrischen Zustand der Luft beruhen. So z. B. verbindet sich das Natriumchlorid nur bei —10° C. mit Wasser, und die Verbindung wird schon einige Grade über dem Frostpunkt wieder aufgehoben. Natriumbromid geht zwar bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung mit Wasser ein, allein diese verwittert sehr bald, und eine Auflösung dieses Bromids in Wasser giebt, bei +50 bis 60° C. verdunstet, nicht die wasserhaltige Verbindung, sondern wasserfreie Krystalle in Würfeln, u. s. w.

Man wird vermuthlich geneigt seyn, dem Calciumchlorid eine sehr starke Verwandtschaft zum Wasser zuzuschreiben, eine stärkere z. B. als den meisten zerfliefslichen Sauerstoffsalzen; allein diefs ist doch gewifs nicht der Fall. Krystallisirtes Calciumchlorid, einer sehr trocknen Luft, z. B. derjenigen unter der Evaporationsglocke, ausgesetzt, verwittert sehr bald bis in's Innere seiner Masse: während z. B. das krystallisirte kohlensaure Kali ($\dot{K}\ddot{C}+\dot{H}$) in derselben trocknen Atmosphäre seinen vollen Wassergehalt behält; und dennoch ist, bei gewöhnlicher Temperatur und Feuchtigkeit der Luft, der erste von diesen Körpern weit zerfliefslicher als der letztere.

Alles dieses scheint mir hinreichend zu beweisen, dafs das Wasser mit den Chloriden und Bromiden nicht so innig verbunden seyn kann, wie mit den Oxyden, und dafs es folglich

Oxyde seyn, und als könne deshalb die Reaction auf die Pflanzenfarben nicht als wesentlich für die basische Natur der in Rede stehenden Verbindungen angesehen werden.

Verschiedene Bromide elektro-positiver Metalle, die ich zu prüfen Gelegenheit fand, haben mir auch die Richtigkeit meiner Ansicht in Betreff des wahren Verhaltens bei der Reaction, und der wichtigen Rolle, die das Wasser dabei spielt, bestätigt. Die Bromide von Calcium, Magnesium, Mangan und Zink, welche alle im höchsten Grade zerfliefslich sind, zeigen auch deshalb eine analoge Wirkung wie die Chloride derselben Metalle, und ihre alkalische Reaction scheint mir von grofser Intensität zu seyn.

Zur ferneren Stütze dieser Beobachtungen und der sich darauf gründenden Bemerkungen, welche natürlicherweise ein analoges Verhalten der Jodide und Fluoride voraussetzen, mufs ich an die, zum Theil sehr starken alkalischen Reactionen erinnern, welche mehrere von diesen ausüben, die sich mit Wasser verbinden oder zerfliefslich sind. Kaliumjodid, Kaliumfluorid, Natriumfluorid, Manganfluorid z. B. zeigen starke alkalische Reactionen, und nicht etwa, weil sie eine Portion Metalloxyd enthielten, sondern blofs darum, weil sie, meiner Meinung nach, vollkommen analoge Körper wie die Alkalien sind.

Die basische Natur des Natriumchlorids scheint mir auch auf eine ganz interessante Weise durch die Verbindung erwiesen, welche dasselbe, nach Calloud's Beobachtung, mit dem Traubenzucker und diabetischen Zucker eingeht *). Von den Zuckerarten war es schon frü-

auch bei den Reactionen dieser Körper auf die Pflanzenfarben verschieden einwirken mufs.

*) *Journ. de Pharmacie*, *f.* 1825, *p.* 562.

früher bekannt, dafs sie gegen gewisse stärkere Salzbasen (Oxyde), wie z. B. Kalk und Baryt, die Rolle der Säure spielen; und es scheint mir, dafs, gleich wie der Kalk, eben so auch das Natriumchlorid als elektro-positiver Bestandtheil sich mit dem Zucker (als elektro-negativ) verbindet.

Gleich wie die niedere Oxydationsstufe eines Metalls eine Salzbasis, die höhere aber eine Säure bilden kann, so scheint mir auch ein niederes Chlorid elektropositiv seyn zu können, während das höhere Chlorid desselben Metalls elektro-negativ ist. Quecksilberchlorür (Calomel) wenigstens, hat mir bei einem Versuche ein Beispiel von einem solchen Verhalten gezeigt. Diefs Chlorür löst sich nämlich mittelst Erwärmung leicht in einer Lösung von Platinchlorid auf, worauf die Auflösung krystallisirt. Ohne allen Zweifel wird dabei ein Chloro-Platinas Hydrargyrosus gebildet; eine nähere Untersuchung dieser Verbindung habe ich jedoch noch nicht Gelegenheit gehabt anzustellen.

Gegen die von mir in dieser Abhandlung aufgestellte Ansicht, die Chloride, Bromide, Fluoride und Jodide elektro-positiver Metalle als Salzbasen oder den Alkalien analoge Körper zu betrachten, könnte man vielleicht einwenden, dafs die Alkalien durch einen eigenen laugenartig brennenden Geschmack, den sogenannten alkalischen Geschmack, ausgezeichnet sind, während z. B. Kochsalz, so wie andere Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride elektro-positiver Metalle, besonders der Radicale der Erden und Alkalien, den sogenannten *Salzgeschmack* besitzen. Dieser Einwand zerfällt aber von selbst, sobald man erwägt, dafs der Geschmack dieser verschiedenen Klassen von Körpern kein absoluter, sondern ein relativer Charakter ist, abhängig von der Natur und der Zusammensetzung der Geschmacksorgane. Dafs das Kali mit einem brennenden Geschmack begabt ist, rührt natür-

lich davon her, dafs, wenn dasselbe in Berührung kommt mit einem thierischen Stoff, z. B. mit der Haut der Zunge, diese sogleich zersetzt zu werden anfängt, mit dem Streben durch eine hiebei entstehende Art von Säure die Wirkung des Alkali's zu neutralisiren *), mit andern Worten: das Kali löst die Epidermis der Zunge auf, und daher mufs auf derselben ein brennendes Gefühl entstehen, welches auch den Geschmack abändert. Das Kochsalz oder allgemein die Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride können dagegen keinen solchen Geschmack erzeugen, weil sie durchaus keine chemische Veränderung auf der Zunge hervorbringen; und, wenn man nun nothwendig eine so aufserordentliche Aehnlichkeit zwischen dem Geschmack der wirklichen Salze (d. h. der Verbindungen der Säuren mit den Alkalien) und dem der genannten Körper finden will, so sehe ich doch darin keinen Grund, diese Körper für Salze zu erklären, da auch die Salze, mit einander verglichen, so aufserordentlich verschiedene physikalische Eigenschaften, und einen so unendlich verschiedenen Geschmack besitzen. Welche Gleichheit findet sich wohl rücksichtlich des Geschmackes zwischen dem phosphorsauren Natron, salpetersauren Bleioxyd und schwefelsauren Zinkoxyd, abgesehen davon, dafs den in

*) Ein solches Verhalten schien mir so natürlich, oder wenigstens in so hohem Grade wahrscheinlich, dafs ich deshalb schon zu Anfang des Jahres 1827 zu untersuchen anfing, ob sich nicht bei dieser Wirkung des Kali's einige Säuren bildeten. Ich übergofs Fleisch mit kaustischem Kali, und liefs es unter fleifsigem Umrühren mehrere Tage stehen, wobei sich fortwährend Ammoniak entwickelte. Das Gemenge wurde filtrirt und mit Salzsäure behandelt, wobei sich ein Stoff niederschlug, der als Säure reagirte. Während ich mich hiemit beschäftigte, erfuhr ich jedoch, dafs die HH. Gay-Lussac und Chevreul eine ähnliche Arbeit unternommen hatten. Ich gab daher meine Versuche auf, hoffend, dafs man bald das Resultat der Arbeit dieser beiden berühmten Chemiker kennen lernen werde. — Meines Wissens ist jedoch, aufser dieser kurzen Anzeige, noch nichts bekannt gemacht (*Annal. de chim. et de phys. XXXIII.* 1826, *Novemb.*).

Wasser unlöslichen Salzen natürlicherweise aller Geschmack fehlt.

Endlich kann man gegen die von mir aufgestellten Ansichten anführen, dafs die Verbindungen des Chlors mit den stärksten elektro-negativen Körpern, besonders Metalloïden, wie z. B. der Chlorschwefel, soviel man weifs, keine Salze mit den Chloriden elektro-positiver Metalle bilden. Ich selbst habe einige Versuche angestellt, in der Absicht, den eben genannten Körper mit diesem oder jenem Chloride eines elektro-positiven Metalles zu verbinden, und wenigstens bisher kein befriedigendes Resultat erhalten; allein hiebei mufs man bemerken, dafs die Verwandtschaft zwischen dem Chlor und Schwefel, vermöge ihrer elektro-chemischen Geschlechtsähnlichkeit, sehr schwach ist, dafs sie daher leicht getrennt werden, und dafs vermuthlich deshalb ohne günstige Umstände keine Verbindungen des Chlorschwefels mit elektro-positiven Chloriden zu Stande kommen. Uebrigens ist klar, dafs diese binären Körper, gleich wie alle übrigen vom Wasser zersetzt werdenden Chloride, Bromide u. s. w. der Metalloïde oder elektro-negativen Metalle, nicht auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. durch Mithülfe von Wasser, zur Vereinigung mit Chloriden elektro-positiver Metalle gebracht werden können, ungeachtet sie alle in Wasser löslich sind. In Bezug auf dieses Verhalten habe ich mich bisher nur mit solchen Verbindungen von Chlor, Brom und Jod beschäftigt, welche sich ohne Zersetzung in Wasser lösen, und, wie wir sehen, ist hiebei die Thatsache erwiesen, dafs die Verbindungen eine gewisse Portion Krystallwasser aufnehmen, und sich folglich auch in dieser Hinsicht den Sauerstoffsalzen analog verhalten. Es mufs indefs künftigen Versuchen überlassen bleiben, ob nicht auch die Chloride der stärksten elektro-negativen Körper entweder direct oder durch zweckmäfsige Lösemittel, z. B. mit Hülfe von Chlorwasserstoffsäure, Verbindungen mit den Chlo-

riden elektro-positiver Metalle geben. Für den Augenblick kann man das Gegentheil noch keinesweges für erwiesen ansehen.

III. *Notiz über Verdampfungskälte;* *von H. W. Dove.*

Dafs Aetherdämpfe durch Schwefelsäure condensirt werden, davon kann man sich vermittelst des Thermometers leicht überzeugen, wenn man in einem abgeschlossenen Raume die Erkältung eines mit Aether befeuchteten Thermometers mit der vergleicht, welche stattfindet, wenn unter der befeuchteten Kugel eine Schaale mit Schwefelsäure sich befindet, in welchem Falle sie oft 10 und mehr Grade gröfser ist. Es schien mir daher das Leslie'sche Verfahren, die durch die Verdünnung der Luftpumpe beschleunigte Verdampfung des Wassers durch Condensation der sich entwickelnden Wasserdämpfe noch zu verstärken, auf Aetherdämpfe angewendet werden zu können. Ein bis —40° getheiltes Quecksilberthermometer wurde in eine kleine Campane von beiläufig 4 Zoll Durchmesser und 5 Zoll Höhe luftdicht befestigt, so dafs die Scale ganz aufserhalb der Campane befindlich war, die mit Werg umwickelte Kugel innerhalb derselbeu ungefähr in der Mitte. Die Erkältung betrug, wenn Schwefelsäure unter die Kugel gestellt wurde, mehr als 50° R., denn das Quecksilber gefror in einem Zimmer, dessen Temperatur +19° (die niedrigste Temperatur, bei welcher ich den Versuch angestellt habe, war +13°) war, und blieb 5 Minuten fest in der Kugel. Es versteht sich von selbst, dafs die Campane nicht vermittelst eines feuchten Leders befestigt seyn darf. Von dem Einflusse, welchen hierbei die Schwefelsäure äufsert, kann man sich am besten überzeugen, wenn man die Kugel des Thermometers mit Schwefelsäure befeuchtet, und eine Schaale mit Aether darunter stellt. Eben so wie wenn unter dem Thermometer eine Schaale mit Wasser befindlich ist steigt bei dem Verdünnen das Thermometer stärker, als wenn die Dichtigkeit der Luft unverändert bleibt.

IV. *Correspondirende Beobachtungen über die regelmäſsigen stündlichen Veränderungen und über die Perturbationen der magnetischen Abweichung im mittleren und östlichen Europa; gesammelt und verglichen von H. W. Dove, mit einem Vorwort von Alexander von Humboldt.*

Die Erscheinungen des tellurischen Magnetismus in dreifachem Gesichtspunkte beobachtet, in ihrer gegenseitigen Beziehung der Neigung, Abweichung und Kraft-Intensität, in ihrer Veränderlichkeit oder allmäligen Entwicklung an demselben Orte durch eine lange Zeitperiode, endlich in ihrer Gleichzeitigkeit in sehr entfernten Räumen, sind seit einer groſsen Reihe von Jahren der Gegenstand meiner Beobachtungen gewesen. Als ich aus Peru und Mexico zurückkehrte, wo ich (an den Küsten der Südsee) auch mehrere Bestimmungen der stündlichen Abweichung mittelst einer an einem Seidenfaden aufgehangenen, mit Dioptern versehenen, 12 Zoll langen Magnetnadel versucht hatte, brachte ich, in Berlin, mit vieler Sorgfalt zu demselben Zwecke eine Vorrichtung zu Stande, an der ich, gemeinschaftlich mit Hrn. Prof. Oltmanns, in den Jahren 1806 und 1807 beobachtete. Wir bedienten uns des Prony'schen magnetischen Fernrohrs, welches Winkel von 7 bis 8 Secunden mit Sicherheit angab. Wir beobachteten hauptsächlich in den Solstitien und Aequinoctien Tages und Nachts ununterbrochen meist von halber zu halber Stunde 4 bis 6 Tage hinter einander, und erhielten 1500 Resultate über die Veränderungen der stündlichen Abweichung, Mittelzahlen von etwa 6000 Beobachtungen, in denen Spuren einer nächtlichen Periode, Einfluſs des Nordlichts auf Abweichung

und Intensität, und sonderbare Perturbationen (magnetische Gewitter), wenn die Sonne unter dem Horizonte steht und nicht mehr die electro-magnetische Spannung der Erdoberfläche regiert, keinesweges zu verkennen waren. Ich äufserte damals schon den lebhaften Wunsch, ähnliche Apparate in Osten und Westen von Berlin aufgestellt zu sehen, um grofse tellurische Phänomene von dem unterscheiden zu können, was localen Störungen im Innern des ungleich erwärmten Erdkörpers (und in der Wolken bildenden Atmosphäre) *) zugehört, aber meine Abreise nach Paris und die politischen Verwirrungen im westlichen Europa hinderten die Erfüllung dieses Wunsches.

Nach einer langen Unterbrechung wurde in Frankreich die von Cassini begonnene Arbeit mit einem weit vollkommneren Apparate (von Gambey) nach einem ganz neuen, viel umfassenderen Plane und mit einer bis dahin unerreichten Genauigkeit fortgesetzt. Durch Arago begann eine glänzende Epoche für die Erforschung des tellurischen Magnetismus. Die auf der Pariser Sternwarte regelmäfsig zu bestimmten Stunden gemachten Beobachtungen über die täglichen Veränderungen der Abweichung umfassen eine gröfsere Periode von Jahren, als je diesem Zweige der messenden Physik gewidmet worden sind. Das Licht, welches die Entdeckungen von Oersted, Arago, Ampère und Seebeck unerwartet über den inneren Zusammenhang der Elektricität und des Magnetismus verbreiteten, erweckte, nach langem Schlummer, ein allgemeines Interesse für den periodischen Wechsel der elektro-magnetischen Ladung des Erdkörpers. Arago zeigte, dafs Nordlichter, selbst da, wo sie nicht gesehen werden, den regelmäfsigen Gang der Nadel unterbrechen. Gleichzeitige Beobachtungen in Paris und Kasan, die unverabredet angestellt waren, lehrten, wie weit sich die Wirkung dieser Perturbationen erstrecke; sie erinnerten

*) Farquharson in *Phil. Trans.* 1830, *p.* 97.

lebhaft daran, wie viel man durch correspondirende Beobachtungen gewinnen könne.

Als ich nach einem 18jährigen Aufenthalt in Frankreich nach Berlin zurückkehrte, beschäftigte ich mich sogleich damit, nicht bloſs die 1806 begonnene Arbeit wieder aufzunehmen, sondern auch meine Lage dahin zu benutzen, um in- und auſserhalb Europa einen regelmäſsigen Cursus correspondirender Beobachtungen des tellurischen Magnetismus zu begründen; Gleichmäſsigkeit der Apparate und der Methoden, verständige Auswahl der Beobachtungsorte, steter Verkehr zwischen den geübten Beobachtern und Sicherung des Antheils gelehrter Corporationen, damit das von meinen Freunden und mir gegründete Institut permanent bleibe, waren wesentliche Erfordernisse. Fast dürfen wir schon sagen, daſs unsere Linie magnetischer Stationen sich jetzt von Südamerika quer durch Europa bis Peking erstreckt. Boussingault beobachtet auf meine Bitte mit einem Instrumente von Gambey in der tropischen Region von Columbia, wo die Abweichung östlich ist *). Im Herbste 1828 habe ich zu Berlin in dem Garten des Stadtraths Mendelsohn-Bartholdy ein magnetisches Haus aufführen lassen, ohne alles Eisen, mit Häspen, Nägeln und Schlössern von rothem Kupfer. In Freiberg auf dem sächsischen Erzgebirge wird unter Tage, in 35 Lachter Teufe, auf dem tiefen Fürsten-Stollen in dem Baue des Methusalem beobachtet. Die von mir, auf Befehl des Kaisers von Ruſsland, im vorigen Jahre unternommene Reise nach dem nördlichen Asien hat mir mannigfaltige Gelegenheit verschaft, meinen Plan eine groſse Ausdehnung zu geben. Auf meinen Antrag hat die Kaiserl. Academie der Wissenschaften zu St. Petersburg ein magnetisches Haus für

*) S. den Auszug aus meiner academischen Abhandlung: Ueber das Mittel, die Ergründung einiger Phänomene des tellurischen Magnetismus zu erleichtern, in Poggendorff's Annalen, 1829, St. 3. S. 331.

den trefflichen Physiker Hrn. Prof. Kupffer bauen lassen. Aehnliche Anstalten sind in Kasan und Nicolajew getroffen. Für Moscau, Irkutzk und Sitka (an der Nord-Westküste von Amerika, wo Baron Wrangel beobachtet) sind Instrumente bereits bestellt. Der Astronom Hr. Fufs der jüngere, welcher die Mission griechischer Mönche nach Peking begleitet, ist mit einer schönen Declinationsnadel von Gambey versehen. — »Unsere Stationslinie,« schreibt mir so eben Prof. Kupffer, dessen unbegrenzter Thätigkeit wir wahrscheinlich auch bald die Kenntnifs der Configuration und des Fortschreitens der Linie ohne Abweichung verdanken werden, »erstreckt sich nun bis Archangel, wo, auf Befehl des Seeministers, bei Aufnahme des Weifsen Meeres, Neigung, absolute und stündliche Abweichung, und Intensität der magnetischen Kraft von einem sehr kenntnifsvollen Beobachter bestimmt werden sollen.« So viel ist bisher zur Erregung allgemeiner Theilnahme an den correspondirenden Beobachtungen gelungen. Die Academie der Wissenschaften *) zu Paris hat, bei Gelegenheit meiner Abhandlung über Inclinations-Bestimmungen am Ural, Altai und Caspischen Meere, Commissarien **) ernannt, um Vorschläge zu machen, wie mein Unternehmen weiter ausgedehnt werden könne.

In den Nordamerikanischen Freistaaten, wo die Regierung die ungeheure Ausdehnung des Territoriums bereits nach einem so glücklichen Plane zur Ergründung meteorologischer Erscheinungen benutzt; in der südlichen Hemisphäre, in Neu-Holland, am Vorgebirge der Guten Hoffnung, in Chili und auf grofsen Höhen der Andeskette, in Quito, Potosi und Mexico, wären permanente Stationen sehr wünschenswerth. Bei dem Fortschreiten wissenschaftlicher Kultur und dem raschen Verkehr der Völ-

*) Sitzung vom 28. Junius 1830.

**) Gay-Lussac, Arago und Dulong.

ker sind solche Einrichtungen (wo ernster Wille ist) leicht zu treffen, besonders wenn man sich immer mehr und mehr überzeugen wird, dafs grofse tellurische Phänomene von Reisenden zwar theilweise aufgefafst, aber allein durch fortgesetzte Beobachtungen auf permanenten physikalischen Observatorien ergründet werden können.

Am Schlufs dieser historischen Einleitung mufs ich noch bemerken, dafs der verdiente Herausgeber der *Annalen der Physik*, Professor **Poggendorff**, alle nach Berlin, wo nun eine Central-Anstalt, eingesandten correspondirende Beobachtungen wird abdrucken lassen. Die bisher verabredeten Epochen sind:

20. und 21. März,	
4. und 5. Mai,	von 4 Uhr Morgens des ersten Tages bis Mitternacht des zweiten Tages,
21. und 22. Junius,	
6. und 7. August,	
23. und 24. September,	
5. und 6. November,	
21. und 22. December,	

wenigstens von Stunde zu Stunde Tages und Nachts. Sollte die Zahl der Epochen zu grofs scheinen, so steht zu wünschen, dafs man sich auf die Solstitien und Aequinoctien vorzugsweise beschränke.

Berlin den 26. Sept. 1830.

Alexander v. Humboldt.

Ueber die täglichen Veränderungen der magnetischen Abweichung.

von H. W. Dove.

Durch eine lange Reihe im Jahr 1806 und 1807 zu Berlin angestellter Beobachtungen, hat Hr. von Humboldt ergründet, wie zu Berlin in verschiedenen Jahreszeiten die Richtung einer freischwebenden horizontalen Magnetnadel zu verschiedenen Stunden des Tages regel-

mäfsige Veränderungen erleide, wie dieselben (sammt der Intensität magnetischer Kräfte) durch Nordlichter modificirt würden, die Nadel aber auch häufig Abweichungen von dem gesetzmäfsigen Gange der Veränderungen an Tagen zeige, an welchen kein Nordlicht bemerkt wurde. Dem Verständnifs dieser räthselhaften Erscheinung sind wir durch die zahlreichen in Paris angestellten Beobachtungen des Hrn. Arago etwas näher gerückt, welcher durch Vergleichung des Standes der Nadel in Paris mit den gleichzeitigen Beobachtungen der englischen Nordpolexpeditionen und den Beobachtungen einiger schottischer Physiker über Nordlichter gefunden hat, dafs die Schwankungen der Magnetnadel auch der Zeit nach mit Nordlichtern zusammentreffen, welche über dem Horizonte des Beobachters nicht sichtbar sind. Da wir aber zu der Annahme nicht berechtigt sind, dafs in den Nordlichtern allein die Ursache jener Störungen zu suchen sey (diese Annahme würde sich wenigstens eben so wenig rechtfertigen lassen, als die Behauptung, dafs ein atmosphärisches Elektrometer nur durch die leuchtenden elektrischen Erscheinungen der Atmosphäre afficirt werde), so bedarf es einer längeren Reihe an verschiedenen Orten angestellter Beobachtungen, um die Natur der Erscheinung zunächst empirisch festzustellen.

Dieser grofsartige Plan ist durch Hrn. von Humboldt verwirklicht worden. Die uns vorliegenden, in Europa, an der Grenze von Asien und in Amerika gleichzeitig angestellten Beobachtungen beantworten viele der interessantesten Fragen, die wir über die magnetischen Verhältnisse der Erde thun können, und wir dürfen hoffen, dafs, wenn das Unternehmen mit demselben Eifer fortgesetzt wird, als es begonnen hat, die Lücken ergänzt werden, die unser jetziger Bericht noch enthält.

Die Orte, an welchen beobachtet wurde, waren:

Berlin, Freiberg, Petersburg, Kasan, Nicolajew, Marmato in Columbien.

Die Beobachtungen wurden angestellt, und zwar stündlich:

in *Berlin* in dem magnetischen Häuschen im Garten des Hrn. Mendelsohn-Bartholdy, von Alex. v. Humboldt, P. Mendelsohn, Enke, Poggendorff, Dirichlet, Magnus, Köhler, Dove;

in *Freiberg* auf dem tiefen Fürstenstollen, ungefähr 35 Lachter unter der Tagesoberfläche, von Reich, Lindner, Hering, Pilz, von Frommberg, von Warnsdorff, Richter, Mittelbach, Freisleben, Gätzschmann, von Beust, Nicolai;

in *Petersburg* im physikalischen Cabinet der Academie von Kupffer, Tarkhanoff, Fufs;

in *Kasan* in einem besonders dazu erbauten Pavillon von Simonoff und Schestakoff;

in *Nicolajew* in einem Zelt nahe der Sternwarte von Lenz, Knorre und Jasckewitz;

in *Marmato* von Boussingault.

Aufser den Tagen correspondirender Beobachtungen wurde der Stand der Nadel in Berlin häufig ein oder mehrere Male des Tages aufgezeichnet von A. v. Humboldt, P. Mendelsohn und Dove.

Um eine feste Grundlage bei der Prüfung der einzelnen Beobachtungen zu erhalten, mufs durch Berücksichtigung aller Beobachtungen zunächst das Gesetz der täglichen Veränderungen festgestellt werden. Diese Untersuchung knüpft sich am passendsten an die längste Reihe der in den kürzesten Zeitintervallen angestellten Beobachtungen. Diefs sind die Freiberger. Eine Vergleichung der übrigen Orte wird dann zeigen, in wie fern die gefundenen Resultate durch die geographische Lage des Ortes modificirt werden. Die Beobachtungen des 1. und 2. Octobers sind dazu vorzüglich geeignet, es wurde an diesen Tagen an den 5 ersteren Orten beobachtet, und die Nadel zeigte nirgends bemerkbare Störungen. Die

Bestimmung dieser Störungen ist der zweite Theil unsrer Aufgabe. Ein glücklicher Zufall erlaubt uns schon jetzt manches darüber bestimmen zu können. Am 19. und 20. December 1829 zeigt die Nadel überall sehr bedeutende Unregelmäfsigkeiten, ohne dafs ein Nordlicht bemerkt worden ist. Ein ungewöhnlich starker Schneefall ward in Berlin an diesem Tage beobachtet. Ein Nordlicht ward aber am 4. Mai in Petersburg gesehen, wir haben an diesem Tage von vier Orten correspondirende Beobachtungen.

Wie viele Fragen aber noch unbeantwortet bleiben, wird die Untersuchung selbst zeigen.

1. Die regelmäfsigen täglichen Veränderungen der Declination in Freiberg.

Da die Anzahl der Beobachtungen nicht hinreicht mit Sicherheit den Einflufs der Jahreszeiten auf die täglichen Veränderungen zu bestimmen, welcher, wie eine Prüfung der einzelnen Tage zeigt, wenigstens in Beziehung auf die Zeit der Extreme nicht erheblich ist, so scheint es am passendsten, zunächst davon zu abstrahiren, also nur die mittleren Veränderungen zu betrachten. In den Freiberger Beobachtungen finden sich 13 Tage, an welchen die Nadel ununterbrochen jede Viertelstunde beobachtet worden ist. Diese Tage sind:

1828. 13. Oct., 2. Nov., 2. Dec.
1829. 2. Jan., 2. Febr., 2. März, 25. März., 16. und 17. April, 8. Juli, 5. Aug., 1. Oct., 19. Dec.

Die Beobachtungen sind von 6 Uhr Morgens des angeführten Tages bis 6 Uhr des folgenden angestellt. Die Angaben in Millimeter direct abgelesen auf der neben dem Mikroskop über dem Südende befindlichen Theilung, und erhalten durch Einstellen des Fadenkreuzes des durch eine Mikrometerschraube verschieblichen Mikroskopes auf den mittleren Strich der auf dem Südende befindlichen Theilung, die Zeit bürgerliche.

Veränderungen der Declination in Freiberg im Mittel aus 13 Tagen.

		0′	15′	30′	45′
Morgen	6h	18,54	18,56	18,53	18,51
	7	18,49	18,47	18,47	18,41
	8	18,42	18,407	18,41	18,42
	9	18,41	18,43	18,45	18,47
	10	18,50	18,57	18,61	18,66
	11	18,72	18,76	18,84	18,89
Mittag	12	18,93	18,97	18,99	19,00
	1	19,02	19,03	19,03	19,034
	2	19,03	18,99	18,97	18,94
	3	18,91	18,90	18,85	18,81
	4	18,77	18,72	18,71	18,67
	5	18,73	18,71	18,70	18,69
	6	18,67	18,61	18,61	18,64
	7	18,59	18,57	18,56	18,55
	8	18,56	18,54	18,51	18,52
	9	18,52	18,53	18,52	18,49
	10	18,48	18,47	18,46	18,49
	11	18,50	18,51	18,52	18,52
Mitternacht	12	18,51	18,48	18,45	18,45
	1	18,43	18,42	18,43	18,47
	2	18,50	18,52	18,53	18,55
	3	18,54	18,54	18,55	18,55
	4	18,55	18,51	18,49	18,50
	5	18,52	18,52	18,52	18,54

Das Mittel 18,616 fällt des Morgens 10h 30′
des Abends 6 30

Da die zunehmenden Zahlen ein Wachsen der westlichen Abweichung bedeuten, so tritt also das Maximum derselben ein

19,034 um 1h 45′ Nachmittag
das Minimum 18,407 um 8 15 Morgens

Unterschied =0,627
im Bogen =9′ 6″.

Betrachten wir das Mittel 18,616 aus den 96 gleich weit von einander abstehenden Beobachtungen als den

magnetischen Meridian, und die Veränderungen der Nadel als Schwankungen um denselben, so erhält man, wenn + ein Befinden des Nordendes der Nadel auf der Westseite desselben bedeutet, — ein Befinden auf der Ostseite, die Veränderungen im Bogen in folgender Tafel.

Veränderungen im Bogen.

	0′	15′	30′	45′
6h	—1′ 6″	—0′ 48″	—1′ 15″	—1′ 32″
7	—1 49	—2 7	—2 7	—2 59
8	—2 50	—3 2	—2 59	—2 50
9	—2 59	—2 41	—2 23	—2 7
10	—1 41	—0 40	—0 5	+0 38
11	+1 30	+2 5	+3 15	+3 58
Mittag 12	+4 33	+5 8	+5 25	+5 34
1	+5 51	+6	+6	+6 4
2	+6	+5 25	+5 8	+4 42
3	+4 16	+4 7	+3 24	+2 49
4	+2 14	+1 30	+1 30	+0 47
5	+1 39	+1 22	+1 13	+1 4
6	+0 47	—0 5	—0 5	+0 21
7	—0 22	—0 40	—0 48	—0 47
8	—0 48	—1 6	—1 32	—1 23
9	—1 23	—1 15	—1 23	—1 49
10	—1 58	—2 7	—2 15	—1 49
11	—1 41	—1 32	—1 23	—1 23
12	—1 32	—1 58	—2 23	—2 23
1	—2 41	—2 50	—2 41	—2 7
2	—1 41	—1 23	—1 15	—0 57
3	—1 6	—1 6	—0 57	—0 57
4	—0 57	—1 32	—1 49	—1 41
5	—1 23	—1 23	—1 23	—1 6

Die Nadel entfernt sich also mehr westlich (6′ 4″) vom magnetischen Meridian des Tages als östlich (3′ 2″), hingegen bleibt sie der Zeit nach nur 8 Stunden auf der Ostseite, hingegen 16 Stunden auf der Westseite desselben.

Bemerkenswerth ist, dafs die Nadel, indem sie ihre

westliche Bewegung in eine östliche und umgekehrt verwandelt, nicht eine Zeit lang unverändert stehen bleibt, sondern gleichsam plötzlich umwendet. Es erhellt diefs noch deutlicher, wenn wir zur Berechnung des Mittels noch die 9 Tage benutzen, für welche wir von 6 Uhr Morgens bis 3 Uhr Abends Beobachtungen besitzen. Diese Tage sind: 1828, 14. Oct., 3. Nov., 3. Dec., 1830, 3. Jan. 3. März, 6. 24. März, 6. Aug., 2. Oct., 20. Dec.

Das Mittel von 22 Tagen wird dann:

	0'	15'	30'	45'
6^h	18,559	18,587	18,577	18,567
7	18,567	18,544	18,540	18,497
8	18,485	18,473	18,465	18,470
9	18,473	18,492	18,502	18,532
10	18,569	18,623	18,650	18,702
11	18,763	18,815	18,884	18,939
Mittag 12	18,974	19,002	19,030	19,039
1	19,065	19,069	19,074	19,063
2	19,06	19,028	18,995	18,969
3	18,936			

Die Lage der Extreme ist nahe dieselbe:

Max. 19,074 um 1^h 30' Nachmittags
Min. 18,465 um 8 30 Morgens

Unterschied 0,609
im Bogen = 8' 50"

Die Veränderungen sind also so regelmäfsig, dafs man innerhalb der 9 betrachteten Stunden für ein Mittel von 22 Tagen jede Viertelstunde einen nach einem bestimmten Gesetz veränderten Stand der Nadel beobachten kann. Dieses continuirliche Fortschreiten der Nadel kann man aber auch an jedem einzelnen Tage wahrnehmen, wenn man, nachdem man das Mikroskop auf den mittleren Strich der Theilung der Nadel eingestellt hat, dieser durch weiches Eisen eine Elongation giebt, und nun die Zeit von je 10 auf einander folgenden Schwin-

gungen beobachtet. Durch die fortdauernde Aenderung des durch den mittleren Strich bezeichneten Meridians geschieht das Antreten des Striches an den festen Mittelpunkt des Mikroskopes allmälig immer langsamer oder rascher, je nachdem die Nadel von der Seite, von welcher das Antreten beobachtet wird, sich entfernt oder sich ihr nähert.

Nachdem die Nadel von ihrem östlichsten Stande Morgens 8^h 15′ sich bis 1^h 45′ Nachmittags westlich bewegt hat, geht sie wieder ununterbrochen, aber mit geringerer Geschwindigkeit östlich bis 6 Uhr 30′, wo eine kurze Unterbrechung eintritt, von welcher sich in den Beobachtungen der meisten Tage eine Andeutung findet. Die Bewegung nach Ost beginnt aber sogleich wieder und dauert mit einigen rückgängigen Schwankungen bis 1^h 15′ Morgens, so dafs also das zweite absolute Minimum fast genau 12 Stunden nach dem ersten Maximum eintritt, dieser zweite östlichste Stand 18,42 ist gleich dem ersten des Morgens 18,41, zwischen beiden ist aber der wesentliche Unterschied, dafs die westliche Bewegung des Morgens 5 Stunden 30′, die östliche des Abends 11 Stunden 30′, also mehr als die doppelte Zeit dauert.

Dieser Mangel an symmetrischer Vertheilung der Bewegung der Nadel innerhalb der täglichen Periode zeigt sich nun auch in den zwischen den beiden Minimis liegenden Morgenstunden von 1^h 30′ Nachts bis 8^h 15′ Morgens, denn, statt einer Schwingung, die man zu erwarten berechtigt scheint, finden sich zwei kleine, nämlich:

	zwischenl. Min.	
Min. 1^h 15′ = 18,42		Max. 6^h 15′ = 18,56
Max. 3 30 = 18,55	4^h 30′ = 18,49	Min. 8 15 = 18,407
Untersch. = 0,13 = 1′ 53″		Untersch. = 0,163 = 2′ 14″

Sehen wir das zwischenliegende Minimum als zufällig an, so würde die zweite Schwingung der Nadel 7 St. 30′, in Beziehung auf die Zeit also der dritte, in Beziehung auf die Gröfse der vierte Theil der ersteren seyn.

Aber

Aber es wäre leicht möglich, dafs die geringen Schwingungen der Nadel in der Nacht, die verglichen mit den Veränderungen am Tage fast als ein Stillstehen anzusehen sind, im Mittel nur dadurch entständen, dafs die Lage der Extreme der Nacht in den verschiedenen Jahreszeiten sehr verschieden wäre. Denn da die Zeit des westlichsten Standes der Nadel mit der Zeit der gröfsten Tageswärme zusammenfällt, so könnte die kälteste Stunde des Tages ebenfalls für diese Erscheinungen von Bedeutung seyn, und da sie sehr veränderlich mit den Jahreszeiten ist, während die Zeit der gröfsten Tageswärme ziemlich unveränderlich bleibt, so würde die nächtliche Schwingung in jeder einzelnen Beobachtung deutlicher wahrzunehmen seyn, als im Mittel.

In folgender Tafel sind, um diefs zu untersuchen, die Extreme zusammengestellt.

Tabelle der Extreme in Freiberg.

Datum.	Zeit.		In Millimeter.			Untersch. in Bogentheilen.
	Min.	Max.	Min.	Max.	Unt.	
1828.						
13. Oct.	9^h	2^h	18,69	19,39	0,70	10′ 8″,7
14. -	9 30′	2	18,60	19,40	0,80	11 37 ,7
2. Nov.	9	12	18,66	19,07	0,41	5 56 ,5
3. -	8 15′—9^h 30′	1	18,70	19,18	0,48	6 57 ,4
2. Dec.	9 45′	11 45′ u. 3	18,53	18,82	0,29	4 12 ,2
3. -	9	1	18,74	18,91	0,17	2 27 ,8
1829.						
2. Jan.	8 45′	2	18,62	19,05	0,43	6 13 ,9
3. -	9	0 30′	18,54	19,13	0,59	8 33 ,1
2. Febr.	7	4 30′	18,57	18,73	0,16	2 19 ,1
3. -	7 —10?	12 45′	18,55	18,86	0,31	4 29 ,6

Bemerkungen, enthaltend die absoluten Extreme, wenn sie nicht die in der Tafel angeführten Zahlen sind.

1828, 2. Dec., absol. Max. 7^h M. 19,48. Osc. =0,95.
3. Dec., abs. Min. 0^h30′ Nacht 18,66. Osc. =0,25.
1829, 2. Jan., absol. Min. 8^h 30′ Ab. 18,13. Osc. =0,92.
3. Febr. absol. Min. 3^h 15′ M. 18,45. Osc. =0,41.

Datum.	Zeit. Min.	Zeit. Max.	In Millimeter. Min.	In Millimeter. Max.	In Millimeter. Unt.	Untersch. in Bogentheilen.
1829.						
2. März	9^h	1^h u. $1^h 45'$	18,39	19,10	0,71	10′17″,4
3. -	8 30′	11 15′	18,42	19,06	0,64	9 16,5
24. -	8 15	2 15′	18,15	19,06	0,91	13 11,3
25. -	8 30	1 30′	18,16	19,08	0,92	13 20,0
16. April	8 30	2	18,07	19,19	1,12	16 13,9
17. -	9 30	1 u. $1^h 45'$	18,30	19,18	0,88	12 45,2
8. Juli	7 45	1 30′	17,70	19,08	1,38	19 59,9
5. Aug.	8 15	1 45′	17,88	18,95	1,07	15 30,3
6. -	6	1 45′	18,07	19,27	1,20	17 23,4
1. Oct.	7 45	1	18,32	19,18	0,86	12 27,9
2. -	8 15	1 30′	18,34	19,30	0,96	13 54,8
19. Dec.	9 15	0 30′	18,63	19,33	0,70	10 8,7
20. -	10 45	1 30′	18,27	19,35	1,08	15 39,2
1830.						
20. März	8 20	2	18,13	19,06	0,93	13 33,0
21. -	8	1 40′	18,10	19,00	0,90	13 2,5
4. Mai	9	1	18,13	19,06	0,93	13 28,7
5. -	6	1 20′	17,90	19,10	1,20	17 23,4
21. Juni	6	12	18,38	18,92	0,54	7 49,5
22. -	8 20	1 40′	18,02	18,94	0,92	13 19,9
6. Aug.	7	0 40′	18,215	19,125	0,91	13 12,2
7. -	5	1 20′	18,24	19,44	1,20	17 25,2

Bemerkungen, enthaltend die absoluten Extreme, wenn sie nicht die in der Tafel angeführten Zahlen sind.

1829, 2. März, absol. Min. $10^h 30'$ Ab. 18,02. Osc. =1,08.
17. Apr., absol. Min. $7^h 15'$ Ab. 17,92. Osc. =1,26.
1. Oct. absol. Min. 11^h Ab. 18,275. Osc. =0,90.
2. Oct. absol. Min. $8^h 45'$ 18,29. Osc. =1,01.
19. Dec. absol. Min. $4^h 45'$ Ab. 17,98 Osc. =1,35.
20. Dec., siehe folgende Tabelle. Osc. =2,40.
1830, 4. Mai, absol. Min. $11^h 40'$ Ab. 17,85 Osc. =1,21.
5. Mai, absolut. Min. 12^h N. 17,42. Osc. = 1,68.

Diese Zusammenstellung zeigt:

1) Die Zeit des Maximum scheint unabhängig von den

Jahreszeiten zu seyn zwischen 1 und 2 Uhr Nachmittags.

2) Die Zeit des Minimums scheint in den Sommermonaten früher einzutreten, als in den Wintermonaten 6—9.

3) Die Gröfse der Veränderungen ist bedeutender im Sommer, als im Winter (die unregelmäfsigen Schwankungen der Nadel am 20. Dec. bilden auch hier eine Ausnahme), denn sie war:

	mm.	
Octob. Nov.	=0,702	=10′ 10″,5
Dec. bis Febr.	=0,466	= 6 45 ,4
März bis Mai	=0,914	=13 15 ,2
Juni bis Aug.	=1,031	=14 57 ,2
im Mittel	=0,784	=11 21 ,9

Vergleichen wir hiermit die Extreme des Nachts, so finden wir:

Datum.	Zeit.		In Millimeter.			Untersch. in Bogentheilen
	Min.	Max.	Min.	Max.	Unt.	
1828.						
14. Oct.	0h 30′ Morg.	5h Morg.	18,66	18,87	0,11	3′ 2″,6
3. Nov.	1 45 -	5 -	18,71	18,77	0,06	52 ,2
2. Dec.	4 30 Ab.	7 30 -	18,57	18,78	0,21	3 2 ,6
2. Jan.	9 45 -	1 30 -	17,81	18,81	1,00	14 29 ,4
3. Febr	3 45 Morg.	5 45 -	18,45	18,58	0,13	1 53
2. März	10 30 Ab.	5 15 -	18,02	18,58	0,56	8 6 ,9
17. Apr.	1 Morg.	6 15 -	18,14	18,42	0,30	4 3 ,5
17. Apr.	7 15 Ab.	0 45 -	17,92	18,67	0,75	10 52 ,1
8. Jul.	8 45 -	3 15 -	18,21	18,61	0,40	5 47 ,8
1 Oct.	11 -	2 15 -	18,28	18,63	0,35	5 4 ,3
19. bis 20. Dec.	0 45 Morg.	7 -	17,20	19,60	2,40	34 46 ,7
20. März	11 20 Ab.	2 40 -	18,25	18,94	0,69	9 55 ,5
5. Mai	1 Morg.	3 40 -	17,63	18,50	0,87	12 46 ,4
6. Aug.	9 20 -	3 -	18,25	18,67	0,42	6 5 ,2

Bemerkungen. 1828, 2. Dec. 1829, 2. Jan., 3. Febr., 2. März, 17. Apr. mehrere Schwingungen. 20. Dec., dazwischen noch eine starke Schwingung. Wenn unter Min. Abend steht, ist die Stunde des Max. die des folgenden Tages.

Am 25. März, am 7. Juli 1829, und 21. Juni 1830 waren so viele einzelne Schwingungen, dafs die Lage der Extreme nicht bestimmt werden konnte. In der Nacht vom 5. zum 6. August bewegte sich die Nadel langsam mit geringen Schwingungen nach Ost.

Die Lage des zweiten Minimum und Maximum ist daher viel veränderlicher, als die des ersten, jenes fällt zwischen 8^h und 1^h Nachts, dieses zwischen 3^h und 7^h Morgens. Eine regelmäfsige Verrückung derselben mit den Jahreszeiten geht aus den bisherigen Beobachtungen wenigstens nicht hervor. Ueberhaupt sind die unbestimmten Schwankungen der Nadel des Nachts mit der entschiedenen Bewegung derselben am Tage durchaus nicht zu vergleichen.

Um nun die Gesammterscheinung so viel als möglich von Zufälligkeiten befreit zu erhalten, habe ich die vier in jeder Stunde der Beobachtungen von 1828 und 1829 abgelesenen Stände, und die drei stündlich in den Beobachtungen von 1830 aufgezeichneten als gleichzeitig betrachtet, und so 24 Zahlen erhalten, von denen jede aus 16tägigen Beobachtungen abgeleitet ist, und zwar das Mittel aus 61 Beobachtungen.

1 Uhr bedeutet daher die Beobachtung von 1 bis 2 u. s. f.

Wir erhalten dann folgendes Resultat:

1) Bewegung der Nacht nach West

Morgen.	8^h	9^h	10^h	11^h	Mittag	1^h
	18,392	18,419	18,577	18,799	18,969	19,02

2) Bewegung der Nadel nach Ost

Abend.	2^h	3^h	4^h	5^h	6^h	7^h
	18,972	18,858	18,719	18,698	18,62	18,556
	8^h	9^h	10^h			
	18,524	18,489	18,457			
				11^h	Mittern.	1^h
				18,475	18,444	18,407.

3) Geringe Oscillationen nach Mitternacht.

Erste.	2^h	3^h	4^h
	18,499	18,519	18,491
Zweite.	5^h	6^h	7^h
	18,491	18,502	18,434.

Da vom 5. Aug. 1829 an die Beobachtungen um 4^h Morgens beginnen, so können noch sechs Tage für die letzten vier Stunden mit aufgenommen werden, nämlich 5. Aug., 1. Oct., 19. Dec. 1829, und 20. März, 4. Mai, 21. Juni 1830. Man erhält dann als Mittel aus 22 Tagen und 82 Beobachtungen:

Morgens	4^h	5^h	6^h	7^h
	18,472	18,474	18,473	18,399.

Diefs scheinbare Stillstehen der Nadel zeigt, dafs in der Nacht wohl nur eine Oscillation anzunehmen ist, welche aber so veränderlich ist, dafs im Mittel die Oscillationen der einzelnen Tage einander verdecken. Es bedarf daher einer gröfsern Anzahl Nachtbeobachtungen, um über dieselben etwas Bestimmtes feststellen zu können. Als Endresultat unserer Untersuchung würde sich also ergeben:

Die Magnetnadel bewegt sich von Morgens 8 Uhr, wo sie am weitesten östlich steht, bis gegen 2 Uhr rasch nach West, und geht dann (mit einer geringen Unterbrechung um 10 Uhr Abends) bis 1 Uhr Morgens allmälig bis zu ihrem östlichsten Stande zurück. Dieser ersten grofsen Schwingung folgt eine kleine, nur 7 Stunden dauernde, welche nicht an so bestimmte Stunden, als die frühere fixirt, mehr als ein unbestimmtes Schwanken erscheint, und so unbedeutend ist, dafs die Nadel fast als ruhig anzusehen ist. Wie bei den barometrischen täglichen Oscillationen, an welche sich die magnetischen so unverkennbar anschliefsen, scheint die Vertheilung der Wärme innerhalb der täglichen Periode in den verschiedenen Jahreszeiten einen Einflufs zu haben. Doch be-

dürfen die früher angeführten Resultate einer Bewährung durch vervielfältigte Beobachtungen.

Die passendste Zeit, die Declination zu beobachten, ohne eine Correction wegen der täglichen Veränderung anzubringen, ist 10½ Uhr Morgens, denn obgleich die Nadel zweimal durch den magnetischen Meridian des Tages hindurchgeht, nämlich 10ʰ 30′ und 6ʰ 30′ Ab., so ist der zweite Durchgang an einzelnen Tagen weniger als der erste an eine bestimmte Stunde geknüpft, was man im Voraus aus der rascheren Bewegung der Nadel in den Morgenstunden vermuthen konnte, durch folgende Tafel aufserdem bestätigt wird, in welcher bei der Reduction auf Bogen 0° 0′ ein willkührlicher Anfangspunkt ist, derselbe welcher in den Tafeln der Beobachtungen angenommen ist.

Lage des Mittels in Freiberg.

Tag.	Mittel.	Bogen.	Vorm.	Nachm.	Max.	Min.
1828.						
13. Oct.	19,01	+1′53″	11ʰ 5′	4ʰ 55′	+0,38	—0,32
2. Nov.	18,814	—0 57 ,5	10 50	4 40	+0,256	—0,214
2. Dec.	18,724	—2 15 ,7	11 20	4 55	+0,10	—0,19
1829.						
2. Jan.	18,708	—2 29 ,6	10 15	5 35	+0,342	—0,088
2. Febr.	18,604	—4	9 10	8 10	+0,106	—0,034
2. März *)	18,624	—3 42 ,6	10 25	6 55	+0,476	—0 234
24. -	18,542	—4 54	10 20	7 10	+0,518	—0,392
16. Apr.	18,535	—5	10 25	9 45	+0,655	—0,465
17. -	18,549	—4 47 ,9	10 5	6 10	+0,631	—0,249
8. Jul.	18,605	—3 59 ,1	10 55	4 15	+0,475	—0,905
5. Aug.	18,388	—7 7 ,8	11 15	5 45	+0,562	—0,508
1. Oct.	18,637	—3 30 ,4	10 20	6 30	+0,543	—0,317
19. Dec.	18,635	—3 33	9 15	4 5	+0,695	—0,00
1830.						
20. März	18,634	—3 33 ,9	10 50	4 20	+0,431	—0,504
4. Mai	18,380	—7 14 ,8	9 50	8 35	+0,680	—0,250
20. Jun.	18,573	—4 23 ,5	10 5	7 5	+0,188	—0,347
6. Aug.	18,598	—4 7 ,6	9 20	5 25	+0,527	—0,388

*) Der Faden, an welchem die Nadel hing, war in der Zwischen-

2. Tägliche Veränderungen der Declination in Freiberg, verglichen mit den correspondirenden Beobachtungen von Berlin, Petersburg, Kasan und Nicolajew *).

Die aus den Freiberger Beobachtungen abgeleiteten Resultate schliefsen sich so nahe an die Ergebnisse der

zeit gerissen. Die Nadel scheint bei dieser neuen Aufhängung ziemlich die vorige Lage behalten zu haben.

*) Die Instrumente in Freiberg und Kasan sind so getheilt, dafs eine Zunahme der Millimeter ein Wachsen der westlichen Abweichung des Nordendes bedeutet, in Nicolajew hingegen nehmen die Millimeter zu, wenn die westliche Abweichung des Nordendes abnimmt.

Zur Vergleichung des Werthes der Veränderungen dienen folgende durch directe Messungen erhaltene Bestimmungen.

Es beträgt in Berlin	ein Millimeter	903",3	im Bogen
- - - Freiberg	- -	870 ,3	- -
- - - Kasan	- -	870 ,7	- -
- - - Nicolajew	- -	867 ,7	- -

Das Instrument in Berlin, an welchem bis zu Anfang 1830 beobachtet wurde, war so getheilt, dafs eine Zunahme der Millimeter ein Wachsen der westlichen Abweichung des Nordendes bezeichnete, also wie in Freiberg und Kasan. Das von Hrn. Pistor verfertigte, an welchem seit dem Juni beobachtet wird, ist hingegen so getheilt, dafs eine Zunahme der Millimeter eine Abnahme der westlichen Abweichung des Nordendes bedeutet, also wie das in Nicolajew. Die Beobachtungen des März sind Ablesungen auf der Elfenbeinskale des Nordendes ohne Verschiebung des Mikroskops. Da an jedem Ende der Nadel eine getheilte Elfenbeinskale befestigt ist, so kann auf eine doppelte Art beobachtet werden, entweder durch Ablesung der Theile der Elfenbeinskale mittelst des unverrückt bleibenden Mikroskops, oder durch Einstellen des Fadenkreuzes des verschieblichen Mikroskops auf den mittleren Strich der Nadel. Bei der ersten Art der Beobachtung ist es vortheilhaft, dafs man das Instrument gar nicht berührt, die Zehntel müssen aber geschätzt werden; bei der zweiten Art der Beobachtung durch Verschiebung der Mikroskope erhält man unmittelbar vermittelst der Nonien Hunderttheile der Millimeter. Da die Schrauben einen so gleichförmigen Gang haben, dafs bei dem Einstellen das Instrument kaum erschüttert wird, so ist bei den Berliner Beobachtungen

früher zu Upsala, Stockholm, Paris, London und Berlin angestellten Beobachtungen an, daſs, wäre es nur darum zu thun, zu zeigen, daſs die für einen Ort gefundene Regel der Bewegungen der Nadel anwendbar sey auch auf andere Orte, unsere Beobachtungen nur eine Bestätigung und Erweiterung früher bekannter Thatsachen enthielten. Die Vervollkommnung der Instrumente erlaubt aber einen Schritt weiter zu gehen, in den correspondirenden Beobachtungen nicht allein das Gleichartige festzuhalten, sondern Anomalien aufzusuchen, welche, unmotivirt durch äuſsere physikalische Bedingungen, wie sie erscheinen, auf einen Zusammenhang der magnetischen Oscillationen mit andern Naturerscheinungen deuten, welchen nachzuweisen die Aufgabe späterer Beobachtungen seyn wird.

Diese Anomalien können natürlich erst bestimmt werden, nachdem das Gemeinsame der Declinationsänderungen an verschiedenen Orten innerhalb der täglichen Periode nachgewiesen ist, und davon geben die in den Tafeln parallel neben einander gestellten Beobachtungen so überzeugende Belege, daſs *ein* Beispiel genügte: die Veränderungen am 1. und 2. October, welche Taf. II. Fig. 2. graphisch dargestellt sind.

Der vollkommene Parallelismus der Curven von Berlin und Freiberg bestätigt zunächst das von Cassini im Jahr 1782 durch 80 Fuſs unter der Oberfläche der Erde in den Kellern der Pariser Sternwarte angestellte Beobachtungen gefundene Resultat:

das Mikroskop des Nordendes verschoben worden, der Stand des Südendes hingegen unmittelbar auf der Elfenbeinskale bestimmt. Es ist dieſs die in den Tafeln pp. überschriebene Columne, die daneben auf Millimeter reducirt ist. Bei starken Veränderungen muſste allerdings das Mikroskop verschoben werden, es steht dann in den Tafeln: Ausgangspunkt verändert. Da die Nadel sehr selten vollkommen ruhig erscheint, so ist unter der Columne: Oscillation, angegeben, wie viel diese in Theilen der Elfenbeinskale betrugen. 1 Theil desselben ist $=0^{mm},3$.

dafs die täglichen Veränderungen der Declination der Magnetnadel in einer Tiefe, wo die täglichen Temperaturveränderungen aufhören, eben so stattfinden, als an der Oberfläche der Erde.

Derselbe Parallelismus zeigt sich nun auch bei den übrigen Curven, vom botnischen Meerbusen bis zum schwarzen Meere, von der asiatischen Grenze bis in die Mitte Deutschlands überall dieselbe Erscheinung.

Aber jener Parallelismus der Curven ist nicht so zu verstehen, dafs, wo ich auch in gleicher nördlicher Breite Magnetnadeln unter den verschiedensten Meridianen aufhänge, die Richtungen derselben zu jeder Zeit des Tages denselben Winkel mit einander machen; die Oscillation an jedem Orte hängt vielmehr ab vom Durchgange der Sonne durch den Meridian desselben, so dafs also in Kasan die westliche Elongation zwei Stunden früher eintritt, als in Berlin (an beiden Orten nämlich um dieselbe Stunde). Die Erscheinung ist also so zu denken, als wenn ein leiser Ostwind mit der Sonne die Erde umkreiste, welcher die Nordenden der Nadeln, eine nach der andern, nach Westen führt, die, nachdem die Sonne durch den Meridian hindurchgegangen ist, sich selbst überlassen, wieder langsam nach ihrem früheren Standpunkt zurückgehen, bis die Sonne des folgenden Tages sie von Neuem erregt.

Folgende Tafel, in welcher die mittleren Oscillationen von zehn correspondirenden Tagen zusammengestellt sind, enthält davon die Belege. Die Zeit ist in Petersburg Petersburger, in Freiberg Freiberger u. s. f., die Tage: 1829, 1. 2. Oct.; 1830, 20. 21. März, 4. 5. Mai, 20. 21. Juni, 6. 7. August. Da die Veränderungen im December so sehr unregelmäfsig waren, so schien es passender, hier, wo es auf eine Vergleichung des Regelmäfsigen ankommt, sie bei der Berechnung nicht mit zu benutzen.

	Freiberg.	Kasan.	Nicolajew.	Petersburg.
7	18,284	13,057	22,765	26' 27"
8	18,240	13,018	22,824	25 56,7
9	18,295	13,007	22,791	26 36
10	18,485	13,089	22,737	28 29
11	18,754	13,278	22,435	31 54,2
Mittag 12	18,958	13,522	22,296	35 50
1	19,081	13,706	22,085	37 30,5
2	19,054	13,738	22,071	38 6,8
3	18,895	13,692	22,197	36 26
4	18,774	13,585	22,307	34 34,7
5	18,652	13,437	22,407	32 22,2
6	18,565	13,370	22,478	31 23,9

Es fällt also in	Freiberg	Kasan	Nicolajew	Petersb.
das Maximum	8	9	8	8.
das Minimum	1	2	2	2
die tägl. Oscill. beträgt	0,841	0,731	0,753	—
im Bogen	12'11"9	10'36",5	10'53",4	12'10",1.

Die Zeit ist also an den verschiedenen Orten nahe dieselbe, da, wenn nur stündliche Beobachtungen unterschieden werden, die Differenz um eine Stunde an demselben Orte sehr häufig vorkommt. Die Gröſse der Oscillation scheint mit der Breite zuzunehmen, und da, wo die störenden Ursachen an der Oberfläche der Erde wegfallen, in Freiberg nämlich, ebenfalls gröſser zu seyn.

Folgende Tafeln enthalten die Extreme der einzelnen correspondirenden Beobachtungen der Zeit und Gröſse nach mit einander verglichen.

Lage der Extreme am Tage.

	Minimum des Morgens.				
	Freiberg.	Berlin.	Kasan.	Petersb.	Nicolaj.
1829. März 24.	$8^h 15'$	8^h			
- 25.	8 30	8			
Apr. 16.	8 30	7			
- 17.	9 30	9 30'			
Juli 8.	7 45	8			
Aug. 5.	8 15	8	8^h		
- 6.	5	6	8		
Oct. 1.	7 45	8	8	8^h	8^h
- 2.	8 15	8	9	9	9
Dec. 19.	unregelmäſsige Oscillationen				
- 20.		-	-	-	-
1830. März 20.	$8^h 20'$	8^h	8^h	8^h	9^h
- 21.	8	8	8 20'	8	9
Mai 4.	9	—	9	9	7 30'
- 5.	8	—	9	7 40'	7 20
Juni 20.	6	6	6 40	7 10	7 30
- 21.	8 20	8	6 40	9 20	7 20
Aug. 6.	7	7	8 30	7 40	7 20
- 7.	5	6	8	7 20	7 20

	Maximum des Nachmittags.				
	Freiberg.	Berlin.	Kasan.	Petersb.	Nicolaj.
1829. März 24.	$2^h 15'$	2^h			
- 25.	1 30	1			
Apr. 16.	2	2			
- 17.	1 45	2			
Juli 8.	1 30	2			
Aug. 5.	1 45	2	2^h		
- 6.	1 45	2	2		
Oct. 1.	1	1	2	2^h	1^h
- 2.	1 30	1	2	1	1
Dec. 19.	unregelmäſsige Oscillationen				
- 20.		-	-	-	-
1830. März 20.	2^h	1^h	$1^h 40'$	2^h	3^h
- 21.	1 20'	1	1 40	1	2
Mai 4.	1	—	1 20	2	12 30'
- 5.	1 20	—	3 20	2 40'	1
Juni 20.	12	2	1 40	1	1 10
- 21.	1 40	1	1	4 20	2
Aug. 6.	12 20	1	1 50	1 40	1 50
- 7.	1 20	1	1 50	1 40	1 50

Gröfse der täglichen Veränderung.

			Freiberg.	Berlin.	Kasan.	Petersb.	Nicolaj.
1829.	März	24.	13′11″.3	11′44″,6			
	-	25.	13 20	12 38 ,8			
	Apr.	16.	16 13 ,9	16 42 ,7			
	-	17.	12 45 ,2	7 54 ,3			
	Juli	8.	19 59 ,9	13 46 ,6			
	Aug.	5.	15 30 ,3	3 50 ,3	14′41″,2		
	-	6.	17 23 ,4	6 5 ,9	12 41 ,8		
	Oct.	1.	12 27 ,9	12 52 ,4	10 18 ,2	13′45″	10′42″,1
	-	2.	13 54 ,8	15 7 ,9	11 32 ,2	15 45	12 24 ,1
	Dec.	19.	unregelmäfsige Oscillationen				
	-	20.	-	-	-	-	-
1830.	März	20.	13′33″	12′25″,3	9′52″,1	10′55″	10′ 7″,3
	-	21.	13 2 ,5	14 13 ,7	9 17 ,2	12 15	10 50 ,7
	Mai	4.	13 28 ,7	—	13 36	13 30	12 47 ,8
	-	5.	15	—	12 37 ,5	17 15	11 55 ,9
	Juni	20.	7 49 ,5	8 57 ,4	10 31 ,3	10 45	8 14 ,6
	-	21.	13 19 ,9	15 48 ,5	14 13 ,3	10	11 47 ,1
	Aug.	6.	13 12 ,2	13 46 ,6	13 34 ,1	16	14 3 ,4
	-	7.	17 23 ,5	17 23 ,4	13 34 ,1	18	12 54 ,8

So grofs die Uebereinstimmung der einzelnen Orte in Beziehung auf die Zeit der Extreme ist, denn die Abweichungen sind, obgleich der Zeit nach nicht unerheblich, doch in der Regel durch sehr geringe quantitative Unterschiede erzeugt, so auffallend sind die Unterschiede, welche sich in der Gröfse der täglichen Veränderung zeigen.

Vergleichen wir zunächst Freiberg und Berlin, so finden wir eine nahe Uebereinstimmung am 24. und 25. März, 16. April, 1. und 2. October 1829, am 20. und 21. März, 20. und 21. Juni, 6. und 7. August 1830; einen sehr bedeutenden Unterschied aber am 17. April und 5. und 6. August 1829. Da die Nadel zu schwer ist, um von einem einfachen Faden getragen zu werden, so wäre die Vermuthung erlaubt, dafs die Torsion der Fäden in Berlin eine andere sey, als in Freiberg. Diefs kann aber nicht der Grund der Erscheinung seyn, denn es ist zu unwahrscheinlich, eine Aenderung der Torsion

innerhalb 24 Stunden anzunehmen, welche den Schwingungsbogen am 17. April um die Hälfte verkleinerte, da er am 16. dem in Freiberg bis auf eine halbe Minute gleich war. Es könnte daher noch angenommen werden, dafs durch Veränderungen an der Oberfläche der Erde Störungen eintreten, welche im Schacht, wo die Temperatur fast als vollkommen constant anzusehen ist, nicht bemerklich wären. Aber auch diese Vermuthung wird durch die Beobachtungen als ungenügend widerlegt, da am 5. und 6. August, wo in Berlin die Veränderung auffallend klein ist, die Curve von Kasan sich nahe an die Freiberger anschliefst. Aufserdem kann es nicht an dem Berliner Instrument liegen, denn am 20. und 21. Juni 1830, wo Berlin und Freiberg fast vollkommen übereinstimmen, finden wir in Petersburg am zweiten Tage eine schwächere Oscillation. Da nun am 1. und 2. October die Oscillationen aller Beobachtungsorte in dem Grade übereinstimmen, dafs am ersten überall die Oscillation kleiner ist, als am zweiten, wir also zu der Annahme berechtigt sind, dafs es allgemeine Ursachen gebe, welche an einem Tage die Gröfse der Schwingung gegen die des vorhergehenden vermehren oder verringern, so müssen wir auch annehmen, dafs solche Ursachen manchmal local wirken.

Es folgt hieraus unmittelbar, dafs es sehr gewagt wäre, aus einzelnstehenden Beobachtungen etwas über den Zusammenhang feststellen zu wollen, welcher zwischen den magnetischen Constanten eines Beobachtungsortes und der Gröfse der täglichen Veränderung an demselben stattfindet. Denn wenn auch aus einer Inclinanation-, Declination- und Intensitätsbeobachtung die mittlere Inclination, Declination und Intensität mit Berücksichtigung der Jahreszeit nahe geschlossen werden kann, so gilt diefs doch keinesweges für die tägliche Veränderung. Ja selbst gleichzeitige Beobachtungen würden ganz unzuverlässige Resultate geben, denn am 5. August z. B. hätte man die Veränderung in Berlin vier Mal kleiner gefunden, als in Kasan, am 21. März hingegen fast $\frac{1}{4}$ Mal gröfser in Berlin, als in Kasan.

Hiermit stimmen die Beobachtungen, welche Herr Dr. Erman in Rufsland angestellt hat, überein. Er fand nämlich:

Ort.	Zeit.	Declination.	Inclination.	Intensit.	tägl. Veränd.	Gleichzeitige Beobachtungen.
	1828.					
Petersburg.	Juni 12.—14.	6° 47',31 W.	71° 12',40	1,4105	18' 26",7	
Moscau	Juli 26.—28.	3 1,66 -	68 58,75	1,4055	19 0 ,8	
Katherinenb.	Sept. 1.— 2.	O.	69 22,59	1,5013	11 52 ,0	
Tobolsk	Nov. 3.—11.	9 36,40 O.	71	1,5398	2 30 ,0	Freib. 2.Nov. 5' 56",5, 3.Nov. 6' 57",4
	1829.					
Irkutzk	März 1.— 6.	2 2,55 -	68 6,5	1,5980	3 10 ,0	Freib. 2.März 10 17 ,4, 3.März 9 16 ,5
Jakutzk	Apr. 8.—17.	5 54,95 -	74 16,45	1,6641	21 21 ,0	Freib. 16.Apr. 16 13 ,9, 17.Apr. 12 45 ,2 Berl. 16.Apr. 16 42 ,7, 17.Apr. 6 33 .

Selbst mit Berücksichtigung des Einflusses der Jahreszeiten, welchen man, wie die correspondirenden Freiberger Beobachtungen zeigen, nicht vernachlässigen darf, sind die gefundenen Unterschiede doch zu bedeutend, um sie als constante locale Anomalien anzusehen. Wie verwickelt auch das Gesetz seyn mag, durch welches die tägliche Veränderung an die magnetischen Constanten geknüpft ist, so complicirt kann es nicht seyn, dafs jene Zahlen ein Ausdruck desselben wären. Wir sehen daher die kleine Schwingung in Tobolsk und Irkutzk als eine Anomalie der Zeit nach an, wie uns Berlin im August eine ähnliche zeigte, nicht als eine des Ortes.

Die Natur der Erscheinung wird sich nach der folgenden Tabelle am besten beurtheilen lassen, in welcher die Differenzen der Beobachtungen von Berlin und Freiberg vom 16. und 17. April und vom 5. und 6. August auf Bogen reducirt enthalten sind.

	16. April. Unterschied.	17. April. Unterschied.	5. August. Unterschied.	6. August. Unterschied.
4^h			30′ 35″	29′ 10″,6
5			31 9,8	29 48,6
6	30′ 23″,6	36′ 10″,2	31 59	32 13,4
7	30 4	36 24,5	33 54,8	32 8,7
8	30 43,5	35 27,7	33 36,8	30 25,4
9	31 0 9	35 55,9	33 33,6	29 20,7
10	31 19,8	35 18	32 33,8	27 50,9
11	30 15,3	34 26,1	29 50,6	25 51,2
Mittag 12	31 12,0	32 19,8	25 45,3	22 19
1	30 52,9	31 20	23 34,8	21 1,6
2	31 24,9	32 8,4	22 44 7,	20 50,1
3	31 15	33 15	24 11,7	21 25,7
4	30 42,8	34 16,6	25 46,3	23 11,8
5	31 13,6	33 54,2	26 50,1	25 36,6
6	31 20,2	36 11,5	27 54,7	25 59,7
7	33 32,7	43 12,6	27 2,8	25 7,5
8	30 5,6	37 44,8	27 11,2	24 49,1
9	34 41,5	36 45	28 29,9	24 57,8
10	35 25,7	35 54,8	28 2,8	25 57,6

	16. April. Unterschied.	17. April. Unterschied.	5. August. Unterschied.	6. August. Unterschied.
11ʰ	35′ 24″,7	35′ 56″,9	28′ 30″,5	26′ 18″,9
12	35 28 ,8	37 40	28 20 ,8	26 6
1	37 36 ,0	36 13 ,2	28 55 ,6	
2	35 59 ,1	37 44	29 4 ,3	
3	36 0 ,5	36 53 ,7	28 55 ,6	
4	36 0 ,5	36 19 ,9		
5	36 0 ,5	36 46		

Es ist wohl auffallend, dafs, nachdem am 16. April die Bewegungen der Nadel 12 Stunden lang an beiden Orten einander so entsprechen, dafs der Winkel, welchen sie mit einander machen, bis auf eine Minute derselbe bleibt, von 9 Uhr Abends an bis 11 Uhr Morgens am 17. der Unterschied ihrer Richtung 4 bis 6 Minuten gröfser ist als vorher. Welche Kraft ist es, die, indem sie in Berlin am 17. die Elongation der Schwingung fast um die Hälfte vermindert, zugleich den magnetischen Meridian um 2′ 33″ verrückt, während in Freiberg die Aenderung desselben im Mittel von 24 Stunden nur 12″ beträgt, und jene Hemmung der Oscillation weit geringer ist. Wie schwierig wird es seyn, Declinationsbeobachtungen für die tägliche Variation zu corrigiren, wenn selbst im Mittel von 24stündlichen Beobachtungen, also nach directer Elimination derselben, an zwei auf einander folgenden Tagen Unterschiede bleiben, welche 17 Mal gröfser sind, als der bei einer einzelnen Beobachtung nach richtigem Einstellen mögliche Ablesungsfehler.

Noch merkwürdiger sind die Erscheinungen am 5. und 6. August. Welche Kraft hemmt hier in Berlin die Bewegung der Nadel, dafs sie, verglichen mit der Schwingung in Freiberg, fast unbeweglich erscheint. Hängt diefs vielleicht damit zusammen, dafs vom 8. Juli bis 5. August die mittlere westliche Declination in Freiberg abgenommen hat, während sie in Berlin stark zugenommen zu haben scheint, denn wir finden:

Ber-

	Berlin.	Freiberg.
8 Juli	14,915	18,605
5. August	15,779	18,388
	+ 0,864=13′	— 0,217=3′ 8″

Woher kommt es endlich, dafs am 6. August in Kasan die tägliche Veränderung kleiner ist, als am vorhergehenden Tage, da doch in Freiberg und Berlin gerade das Entgegengesetzte stattfindet?

Dürften wir es als erwiesen annehmen, dafs Anomalien in der Gröfse der täglichen Veränderung mit Declinationsunterschieden, die vielleicht eben so local als jene sind, zusammenhängen, so folgt doch daraus nicht, dafs jede solche Anomalie allein durch eine Verrückung des magnetischen Meridians zu erklären sey. Denn da an den Instrumenten keine Vorrichtung vorhanden ist, um das Azimuth der Scale zu ermitteln und sich von seiner Unveränderlichkeit zu überzeugen, so kann überhaupt über die Declinationsverschiedenheit selbst ein Zweifel erhoben werden, wenigstens für die Differenz zwischen Juli und August. Es wäre aber eben so leicht möglich, dafs Intensitätsänderungen mit jener Verringerung der Schwingungsweite zusammenfielen, dafs überhaupt nicht jede Störung durch dieselbe Ursache bedingt sey.

Scheint aus den bisherigen Untersuchungen zu folgen, dafs mannigfache Ursachen bald local, bald allgemein wirkend auf die Gröfse der täglichen Veränderung Einflufs haben, so wird die Declination der Magnetnadel, an verschiedenen Tagen zu derselben Stunde aufgezeichnet, eine innerhalb gewisser Grenzen veränderliche Gröfse seyn. Welches diese Grenzen sind, wird aus der Tafel XVI. hervorgehen, in welcher eine Reihe täglich, ungefähr zur Zeit des Maximum der westlichen Abweichung, angestellter Beobachtungen aufgezeichnet sind, welche aufserdem vielleicht dadurch einiges Interesse erhalten, dafs

sie vor und während der heftigen Kälteperiode des vorigen Winters angestellt wurden.

Störungen.

Welche Ansicht wir uns auch von den sonderbaren Anomalien bilden mögen, welche, in Beziehung auf die Gröſse der täglichen Veränderung, sich bei einer Vergleichung correspondirender Beobachtungen zeigen, so sind sie doch wesentlich verschieden von den Störungen des gesetzmäſsigen Ganges der Nadel, von welchem sich einige sehr auffallende Beispiele in unsern Beobachtungen finden. Diese Störungen zeigen sich in der Regel auf eine doppelte Art, als ein unruhiges Schwingen der Nadel und als eine Abweichung von dem gewöhnlichen Stande, wenn man aus diesen Schwingungen das Mittel nimmt. Diese Schwingungen sind am vollständigsten in Berlin beobachtet worden, aber es ist so schwierig, die durch zufällige Erschütterungen, kleine Luftströme (welche bei dem Beobachten mit Licht nothwendig sich erzeugen, und durch die Wärme des Körpers, in einem kleinen ungeheitzten Raume gewiſs auch bei der sorgfältigsten Verschlieſsung des Kastens häufig bedingt (sind, entstandenen, von denen, welche magnetischer Natur sind, zu unterscheiden, daſs über den quantitativen Werth derselben in vielen Fällen wohl Zweifel erhoben werden dürften. Nach eigener Erfahrung glauben wir wenigstens dem beistimmen zu dürfen, was Cassini über diese Zitterungen sagt, die bekanntlich an der Oberfläche der Erde und bei schwach magnetischen Nadeln bedeutender sind, als bei constanter Temperatur in der Tiefe und bei sehr stark magnetisirte Nadeln.

In das Detail der zahlreichen Unregelmäſsigkeiten einzugehen, die sich in den Beobachtungen einzelner Tage bald mehr local, bald allgemeiner zeigen, würde zu weit führen. Aus einer Vergleichung derselben scheint hervorzugehen:

dafs die unregelmäfsigen Veränderungen der Nadel mit der geographischen Breite abnehmen.

Einen Einflufs der geographischen Länge werden spätere ausgedehntere Beobachtungen vielleicht ergeben. Die Kasaner Beobachtungen scheinen auf einen solchen zu deuten.

Es mag daher genügen, zwei Beispiele starker Störungen näher zu betrachten, welche sich sowohl durch die Natur der Veränderungen der Nadel selbst, als durch die sie begleitenden äufseren Bedingungen wesentlich zu unterscheiden scheinen. Es sind diefs die Veränderungen der Nadel am 19. und 20. Dec., und am 4. und 5. Mai, welche Taf. II. Fig. 1. und Taf. III. Fig. 1. graphisch dargestellt sind, und zwar in demselben Maafs als die Beobachtungen vom October, so dafs nämlich für Freiberg, mit welchem die übrigen Orte verglichen sind, die Distanz der horizontalen Linien $0^{mm},2$ beträgt, da hingegen für das Mittel aus allen Beobachtungen, Taf. III. Fig. 2., die Distanz 0,1 bedeutet. Um deutlicher aber übersehen zu können, in wie fern jene Störungen durchaus gleichzeitig an den verschiedenen Orten eintraten oder nicht, ist bei diesen beiden Zeichnungen die Meridiandifferenz berücksichtigt, die Zeit aller Orte auf Berliner Zeit reducirt.

Der Parallelismus der Curven auch bei diesen unregelmäfsigen Schwankungen beweist, dafs jene Störungen gleichzeitig und allgemein wirkten. Am 5. Mai weicht vor und während des Nordlichts die Nadel plötzlich von der gewöhnlichen Richtung ab, und zeigt die vorhergehende Nacht eine ähnliche Anomalie, ohne dafs hierdurch der gewöhnliche Gang der Nadel in den Morgenstunden unterbrochen ward. Ganz anders finden wir es am 19. und 20. December. Die Nadel, nach entgegengesetzten Richtungen hin und her schwankend, ändert fast ununterbrochen ihren Stand, so dafs die tägliche Veränderung an manchen Orten fast vollkommen verschwindet. Sind

diese so verschiedenen Erscheinungen der beiden Tage durch dieselbe Ursache bedingt oder nicht?

Die Bewegungen der Nadel in der Nacht vom 4. zum 5. Mai, welche mit denen während des Nordlichtes in der folgenden Nacht nahe übereinstimmen, beweisen, dafs wir das Nordlicht nicht als eine äufsere Ursache dieser Störungen anzusehen haben, sondern als eine bis zum leuchtenden Phänomen gesteigerte tellurische Thätigkeit, deren eine Seite jenes Leuchten ist, die andere die Schwingungen der Nadel. Die Declinationsnadel verhält sich also ungefähr wie ein atmosphärisches Elektrometer, dessen Divergenz auch die gesteigerte Spannung der Elektricität zeigt, ehe diese so grofs geworden ist, dafs der Funken überschlägt. Es ist daher eben so wenig auffallend, dafs die Nadel auch an dem Orte schwankt, über dessen Horizont das Nordlicht nicht erscheint, als dafs sie an dem Orte, wo diefs stattfindet, lange vorher schwankt.

Setzt man 7 Uhr Abends nach Petersburger Zeit am 5. Mai die Declination $=0^\circ\,0'\,0''$ an allen vier Beobachtungsorten, so erhält man folgende Vergleichung der Aenderungen (zu den Zahlen, welche Hr. Kupffer in diesen Ann. Bd. 18. S. 614., gegeben hat, füge ich die Freiberger hinzu), wo die steigenden negativen Zahlen eine Zunahme der östlichen Abweichung bedeuten.

	Petersburg.	Nicolajew.	Kasan.	Freiberg.
7ʰ 00′	0′	0′	0′	0′
20	0	0	− 0 25″	+ 0′ 22″
40	0	0	+ 0 35	+ 0 30
8 00	+ 0 15″	+ 0 52″	− 0 25	+ 1 14
20	0	0	+ 0 20	+ 1 49
40	− 1 45	− 0 8	− 2 28	− 1 5
9 00	− 9 30	− 4 12	− 5 57	− 5
20	− 9 30	− 4 47	− 4 47	− 8 11
40	−10	− 7 15	−11 19	− 9 21

	Petersburg.	Nicolajew.	Kasan.	Freiberg.
10h 00	—15′ 45″	— 6′ 49″	—11′ 36″	— 7′ 54″
20	—19 30	—10 9	—15 22	— 9 47
40	—19	—11	—16 23	— 8 46
11 00	—17 15	— 9 34	-	— 7 10
20	—24 45	—10 35	-	-
40	—33	—12 28	-	-
12 00	—37 15	—13 28	-	— 7′ 2″
20	—11 30	-	-	—11 49
40	—35	-	-	—11 57
1 00	grofse Unruhe	-	-	—16 36

Anmerk. Auf der Tafel X. ist statt Mittag 12, in der zweiten Zeitcolumne, Mitternacht 12 zu lesen.

Die gröfste Veränderung betrug also in diesem Zeitraum:

in Petersburg 37′ 30″
in Freiberg 18 25
oder von 7h bis 11h in Petersburg 19′ 45″
Freiberg 11 36
Kasan 16 58
Nicolajew 11 52.

Es wurden an diesen Tagen in Schulzendorf, 2 Meilen von Berlin, von den HH. Ries und Moser folgende Beobachtungen der horizontalen Componente der Intensität gemacht:

Tag.	Stunde.	Dauer von 300 Oscill.	Temperatur.	Intensität auf 15° R. reducirt.
Mai 4.	4h 30 *p. m.*	910″,8	15°,4	1,00000
- -	5 49	911 ,2	15 ,6	1—0,000818
- -	6 48	909 ,2	11	1+0,00250
- -	7 55	909 ,6	9 ,6	1+0,00099
- -	8 57	910 ,8	8	1—0,00223
- -	10	909 ,2	6 ,6	1+0,00086
- -	10 55	911 ,2	5 ,8	1—0,003765
- 5.	0 *a. m.*	911 ,2	5	1—0,004015
- -	0 55	910 ,6	4	1—0,003172
- -	2 1	910 ,8	3 ,4	1—0,003610
- -	3	912 ,0	2 ,8	1—0,006230

Tag.		Stunde.	Dauer von 300 Oscill.	Temperatur.	Intensität auf 15° R. reducirt.
Mai	5.	3^h 55 *a. m.*	911″,6	2°,2	1—0,005717
-	-	4 55	911 ,6	2	1—0,005777
-	-	5 57	912 ,4	6 ,6	1—0,006145
-	-	7	913 ,0	11 ,4	1—0,006008
-	-	7 59	913 ,2	13 ,7	1—0,005757
-	-	9	914 ,0	15 ,8	1—0,006871
-	-	9 56	913 ,6	15 ,8	1—0,006000
-	-	10 55	913 ,2	16	1—0,005071
-	-	11 55	913 ,4	16 ,2	1—0,005447
-	-	12 58 *p. m.*	913 ,2	17 ,6	1—0,004593
	-	2 30	913 ,0	18 ,2	1—0,003978
-	-	6 14	911 ,4	17 ,8	1—0,000597
-	-	7 25	910 ,8	12	1—0,001020
-	6.	8 4 *a. m.*	914 ,4	15 ,3	1—0,007888
-	-	11 55	914 ,2	19 ,2	1—0,006923
-	-	4 *p. m.*	914 ,4	25 ,2	1—0,004932
-	-	7 35	913 ,0	16 ,4	1—0,004515
-	-	9 25	911 ,2	11 ,6	1—0,002017

Vergleichen wir mit den Veränderungen im Mai die des Decembers, so finden wir folgende Zahlen als gröfste Declinationsunterschiede am 19. und 20. December:

Petersburg	=56′ 30″
Berlin	=37 11
Freiberg	=34 47
Kasan	=20 49
Nicolajew	=14 26

also ebenfalls eine Abnahme der Störungen von Nord nach Süd.

Bemerkenswerth ist, dafs mit diesen unregelmäfsigen Schwingungen der Nadel eine sehr auffallende Witterungsveränderung hervortrat. In Berlin fiel eine für diese Zeit ungewöhnliche Masse Schnee so dicht, wie ich es hier selten beobachtet habe, womit eine Kälteperiode von ungewöhnlicher Dauer begann. Dafs diese Erscheinungen nicht local waren, beweisen die Beobachtungen in Kasan. Das Thermometer, welches Mitternacht

vom 19. zum 20. —6° R. stand, fiel in 24 Stunden bis —18, und stand den andern Morgen —22,6, am 26. —31, so dafs das Quecksilber im Freien gefroren seyn soll, während das Barometer die ungewöhnliche Höhe von 785,7 erreichte.

Es ist möglich, dafs der bedeckte Himmel ein Nordlicht zu beobachten verhinderte, es ist aber auch nicht unwahrscheinlich, dafs eine so plötzliche Erkältung eines so grofsen Theiles der Oberfläche der Erde auf die magnetische Vertheilung einen Einflufs äufsern könnte, ja wir scheinen durch die Entdeckung des Thermomagnetismus zu dieser Annahme berechtigt. Die letzte Tafel der Declinationsbeobachtungen zu Berlin um die Zeit des westlichen Standes an verschiedenen Tagen des vorigen Winters scheint ebenfalls Belege dafür zu enthalten, dafs plötzliche Witterungsveränderungen nicht ohne Einflufs auf die Declination der Magnetnadel sind.

(Hiebei 16 Tafeln mit sämmtlichen Originalbeobachtungen.)

V. *Ueber die Schwankungen des Kohlensäure-Gehalts der Atmosphäre;* *von Th. de Saussure.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 5. Eine vorläufige Notiz von dieser Abhandlung erhielten die Leser bereits im Bd. 90. S. 390. dies. Ann. *P.*)

§. I. Einleitung.

Unter den Untersuchungen, welche die Chemiker vorgenommen haben, giebt es wenige, die interessanter sind, bisher aber geringeren Erfolg hatten, als die über die Veränderungen, welche die freie Luft in ihrer Zusammensetzung erleiden soll.

Ingenhousz *) und späterhin Dalton **) glaub-

*) *Expér. sur les Végétaux, Vol. I. p.* 142. — *Philosoph. Transact. Vol. LX. part. II.*

**) *Annals of Philosoph. Vol. X. p.* 304.

ten Veränderungen in dem Sauerstoffgehalte der Atmosphäre beobachtet zu haben; allein andere Physiker fanden diese Resultate illusorisch *), was sie auch wirklich waren, denn diese Schwankungen sind zu klein, als dafs sie mittelst der bisher zu dieser Untersuchung angewandten Eudiometer bestimmt werden könnten.

Nachdem ich mich von der Unzulänglichkeit dieses Mittels überzeugt hatte, wandte ich mich zum Kohlensäuregehalt der Atmosphäre, dessen Schwankungen bis dahin noch nicht erwiesen worden waren. Meine ersten Resultate wurden im J. 1816 in der *Bibliothèque universelle, Vol. I.*, bekannt gemacht **); allein sie bedurften der Vervielfältigung; sie haben Veranlassung gegeben zu den Untersuchungen, die ich hier aus einander setzen werde, nachdem ich die Verfahrungsarten, deren man sich successiv zur Bestimmung der verhältnifsmäfsigen Menge dieses Gases bedient, geprüft habe, damit man sehe, welche Fehler hiebei begangen werden können. Der Paragraph III. enthält das Detail des Verfahrens, welches ich bei meinen letzten Beobachtungen befolgt habe; er ist blofs für Diejenigen bestimmt, welche die Beobachtungen fortsetzen wollen, und kann also von Denen überschlagen werden, die nur die Resultate kennen lernen wollen; letztere sind unter verschiedenen Titeln im Paragraph IV. zusammengestellt.

§. II. Erstes Verfahren.

Die ersten Chemiker, welche uns Vorschriften zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre hinterlassen haben ***) nehmen an, dafs die freie Luft, wenn man sie im Eudiometer mit Laugen von Aetzkalien wa-

*) Cavendish, *Philosoph. Transact. Vol. LXXII. pt.* 1.; Berthollet, *Stat. chim. Vol. I. p.* 516.; Humboldt *et* Gay-Lussac, *Journ. de phys. T. LX.*

**) Dies. Ann. Bd. 54. S. 217.

***) Fourcroy, *Syst. des conn. chimiq. Vol. I. p.* 158.; Hum-

sche, eine Volumensverringerung erleide, welche, je nach den Umständen, einem oder zwei Procenten Kohlensäure entspreche; denn sie geben an, daſs ihre Menge, gleich wie die des Sauerstoffgases, veränderlich sey an verschiedenen Orten; allein dieſs Verfahren, zu welchem sie Röhren, getheilt in 200 bis 300 Th., anwandten, war unzulänglich, um die Gegenwart, und also noch viel mehr, um die Ab- und Zunahme der Kohlensäure nachzuweisen. Durch Absorption derselben in einem Kolben, dessen Hals in Funfzehnhundertel der ganzen Capacität getheilt ist, kann man zwar den Kohlensäuregehalt einer durch das Athmen vieler Personen stark verunreinigten Luft, wie wir sie oft in unsern Wohnungen antreffen, annähernd bestimmen; allein im Freien ist der Kohlensäuregehalt der Luft zu gering, als daſs man denselben durch eine Volumensverringerung ausmitteln könnte, da diese Operation, die man in einem Kolben mit ungemein engem und in Zwanzigtausendstel der Capacität getheilten Halse anstellen müſste, zu sehr unter dem Einflusse der unaufhörlichen Temperatur- und Barometeränderungen stehen würde. Ohne diese Schwierigkeit würde dieſs Verfahren, da es schneller und directer als die übrigen ist, diesen vorgezogen werden müssen.

Zweites Verfahren.

Hr. Dalton, welcher ohne Zweifel die Unbequemlichkeiten des vorhergehenden Verfahrens eingesehen, hat zuerst gezeigt, daſs die Menge der Kohlensäure in der Atmosphäre viel geringer sey, als man bis dahin geglaubt. Er überzeugte sich, daſs 8 Kubikcentimeter Kalkwasser, welche er zu dieser Probe anwandte, und welche 4 $\frac{1}{2}$ Kubikcentimeter Kohlensäure zu ihrer Sättigung erforderten, beim Schütteln mit 6600 Kubikcentimeter atmosphärischer Luft genau durch die darin befindliche Kohlensäure ge-

boldt, *Journ. de phys. T. XLVII. p.* 202.; Gilbert's Annal. Bd. III. S. 77.

sättigt worden. Er schloſs daraus, daſs 10000 Th. Luft dem Volumen nach 6,8 Th. Kohlensäure enthielten. Dieſs Verfahren ist indeſs zu unbestimmt, als daſs es genau seyn könnte, sowohl wegen des erforderlichen Probirens, als auch wegen der Eigenschaft des kohlensauren Kalks, sich in einem Ueberschuſs von Kohlensäure zu lösen *).

Drittes Verfahren.

Hr. Thénard hat dieselbe Untersuchung nach einem directeren Verfahren unternommen **). Er brachte 313 Grm. Barytwasser in einen mit einem Hahn versehenen Ballon, welcher 9,592 Liter Luft enthielt, schüttelte das Ganze fünf bis sechs Minuten lang, pumpte dann mit Hülfe einer heberförmig gebogenen und am Ende mit einem Hahne versehenen Röhre die Luft aus, füllte den Ballon aufs Neue mit Luft, schüttelte sie wie vorhin mit dem Barytwasser, und wiederholte diese Operation dreiſsig Mal, so daſs er im Ganzen mit 357,532 Grm. Luft gearbeitet hatte. Er sammelte nun den in der Flüssigkeit schwebenden kohlensauren Baryt und zerlegte den an den Wänden des Ballons sitzenden, indem er ihn in Chlorwasserstoffsäure löste und die Lösung durch kohlensaures Natron fällte, um wieder kohlensauren Baryt zu erhalten. Beide Niederschläge vereinigt wogen 0,966 Grammen, welche, wenn man 22 Säure in 100 kohlensauren Baryt annimmt, dem Volumen nach 3,91 Kohlensäure in 10000 Luft andeuten. Dieſs Verfahren ist indeſs zu zeitraubend, als daſs es zu Beobachtungen dienen könnte, wo man die für einen Augenblick, oder auch nur während drei oder vier Stunden in der Luft befindliche Kohlensäure bestimmen soll. Uebrigens reicht ein fünf bis sechs Minuten langes Schütteln zur Absorption der Kohlensäure aus jeder Luftportion nicht hin; und dann ist auch die Fällung des kohlensauren Baryts durch koh-

*) Thomson's *Syst. of Chemistry*, 5. *edit. Vol. III. p.* 190.

**) Thénard, *Traité élément. de chim.* 5. *edit. Vol. I. p.* 303.

lensaures Natron nicht scharf genug, theils wegen der Adhäsion beider Salze, theils weil der kohlensaure Baryt nicht ganz unauflöslich ist, selbst wenn man die Fällung durch Sieden begünstigt. Diese Unbequemlichkeiten können indeſs, wie ich in der Folge zeigen werde, leicht beseitigt werden.

Viertes Verfahren.

Das Verfahren, wodurch ich beobachtete, daſs der Kohlensäuregehalt der freien Luft an einem und demselben Orte veränderlich ist *), bestand darin, daſs ich eine Flasche mit weiter Mündung zur Hälfte mit funfzig Grammen Barytwasser füllte, und sie in einen Glasballon, der vierzehn Liter Luft enthielt, einschloſs. Die Mündung dieses Ballons hielt wenigstens sechs Centimeter im Durchmesser, und war durch eine aufgeschraubte und mit einem Hahne versehene Messingplatte verschlossen. Zwischen der Platte und den Rändern des Kolbens lag ein mit Fett bestrichener Lederring, welcher den Apparat luftdicht verschloſs. Dann wurde das Gefäſs ausgepumpt, und die Luft, welche untersucht werden sollte, hineingelassen, die Flasche mit Barytwasser hineingesetzt, und hierauf der Apparat verschlossen und häufig geschüttelt. Nach Verlauf von zwei Monaten nahm ich die innere Flasche heraus, verstöpselte sie, und sobald der Niederschlag sich gesetzt hatte, goſs ich die Flüssigkeit ab. Der kohlensaure Baryt, nachdem er gewaschen, über siedendem Wasser getrocknet und mit der Flasche gewogen war, gab die Menge der Kohlensäure in der Atmosphäre

Ich habe versucht, statt des Barytwassers eine wäſsrige Lösung von basisch essigsaurem Blei anzuwenden. Dieſs Letztere hat den Vortheil, daſs es ein in Wasser durchaus unlösliches kohlensaures Salz giebt, welches noch dazu eine geringere Menge Kohlensäure anzeigt, da 100

*) *Bibliothèq. universell. Vol. I. Ann.* 1816. (Dies. Ann. Bd. 54. S. 217. *P.*)

Gewichtstheile dieser Säure 606 kohlensaures Blei und nur 454 kohlensauren Baryt liefern. Indefs, nach einer grofsen Zahl von Beobachtungen habe ich diefs Reagenz aufgegeben: 1) Weil die wäfsrige Lösung sich nach einiger Zeit, mit oder ohne Zutritt der Luft, zersetzt, und einen weifsen Niederschlag giebt, der kein kohlensaures Bleioxyd ist, beim blofsen Anblick aber dafür gehalten werden könnte; 2) weil die wäfsrige Lösung des basisch essigsauren Salzes, wie verdünnt sie auch sey, auf Zusatz von Wasser sich trübt, und dadurch bei den Auswaschungen, die zur Trennung des basisch essigsauren vom kohlensauren Salze erforderlich sind, einen geringen Niederschlag giebt.

Derselbe Apparat wurde auch einige Male mit Kalkwasser angewandt, wobei sich die mit Barytwasser erhaltenen Resultate bestätigten. Allein die Beobachtungsfehler sind bei letzterem geringer, theils weil dieselbe Menge Kohlensäure fast doppelt so viel kohlensauren Baryt als kohlensauren Kalk giebt, theils auch weil der letztere leichter ist, und daher von ihm mehr bei der Abgiefsung mit fortgeführt wird.

Ich wurde veranlafst, den beschriebenen Apparat zu verändern, da ich beobachtete hatte, dafs der Verschlufs durch eine aufgeschraubte Platte von einem so grofsen Durchmesser wie 6 Centimet. bei lange fortgesetzten Versuchen nicht immer luftdicht genug war, und die beträchtliche Menge des mit Fett bestrichenen Leders, welches man dabei anwenden mufs, Kohlensäure erzeugen konnte.

Fünftes Verfahren.

Der vorher genannte Apparat wurde dahin abgeändert, dafs ich die Luft in einen Krug von 14 Lit. Gehalt einschlofs, in dessen eingeschmirgelten Hals ein Glasstöpsel von 6 Centim. im Durchmesser eingesetzt wurde. An diesen Stöpsel war ein Metallstab befestigt, welcher die Flasche

mit Barytwasser (des vierten Verfahrens) in dem umgekehrten Kruge trug. Durch Bindfaden wurde der angefeuchtete Stöpsel in dem Halse dieses Gefäſses festgehalten. Ich tauchte dann diesen Theil des Apparats in Quecksilber, und schüttelte das Ganze zu wiederholten Malen, ohne den Hals aus dem Quecksilber treten zu lassen.

Um die Luft in dem Gefäſse, vor Hineinbringung der kleinen Flasche, zu erneuen, reichte es hin, dasselbe drei Stunden lang in der zu prüfenden Luft offen stehen zu lassen.

Zum Auswaschen des kohlensauren Baryts diente eine gesättigte Lösung dieses Salzes; allein der Niederschlag, der nach diesem oder nach dem vorhergehenden Verfahren erhalten wird, enthält einige zufällige Unreinigkeiten, die etwa ein Zwanzigstel desselben betragen. Um sich davon zu versichern, löst man ihn in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, gieſst die Flüssigkeit ab, und fällt sie durch schwefelsaures Natron. Der schwefelsaure Baryt, in Rothglühhitze getrocknet, giebt, durch ein bekanntes Verhältniſs, auf welches ich weiterhin zurückkommen werde, das Gewicht des kohlensauren Baryts. Dieſs Verfahren hat den Mangel, daſs es nicht auf Beobachtungen, entfernt von der Wohnung des Beobachters, anwendbar ist, und daſs, wegen der kleinen Mengen von kohlensaurem Baryt, die es liefert, sowohl eine geringe Ungenauigkeit in den Gewichten, als auch das Auswaschen einen beträchtlichen Fehler in der Bestimmung der Kohlensäure herbeiführt.

§. III. Letztes Verfahren.

Das Verfahren, um welches es hier sich handelt, verdient den Vorzug, und ist von mir zu den vielen Beobachtungen angewandt worden, die ich seit den letzten drei Jahren angestellt habe. Es kommt darauf zurück, daſs

man das Barytwasser geradezu in eine grofse Flasche mit enger und wohl verschliefsbarer Oeffnung giefst. Diese Flasche enthält fast drei Mal so viel Luft, als ich früher anwandte. Der erzeugte kohlensaure Baryt wird durch zwei Operationen fortgenommen. Bei der ersten nimmt man das Barytwasser mit dem darin schwebenden Niederschlag heraus, läfst es sich setzen, giefst ab, wäscht den Niederschlag und löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf. Bei der zweiten Operation nimmt man mit dieser Säure den am Glasballon haftenden kohlensauren Baryt fort, und fällt beide Flüssigkeiten, nachdem sie zusammengegossen sind, mit schwefelsauren Natron. Der entstandene schwefelsaure Baryt giebt durch Rechnung die Kohlensäure. Da dieses Verhalten stets gleiche Manipulationen erfordert, so will ich dieselben ausführlich beschreiben, was durch die Natur der Untersuchung und durch den Wunsch, sie für alle Beobachter zugänglich zu machen, gerechtfertigt seyn mag.

1) Um die Luft mit Barytwasser zu vermischen, wende man Ballone von durchsichtigem Glase an, 35 bis 45 Liter fassend. Der Hals dieser Ballone mufs 1 Decimeter lang seyn und 3 Centimeter inneren Durchmesser halten (*b*); an die Mündung des Halses mufs eine Dille oder Zwinge von Kupfer, ähnlich denen an den tubulirten Glocken der Gasapparate, angekittet seyn. Ein Schraubenloch in dieser Zwinge, 9 Millimeter im Durchmesser (*c*), trägt einen Hahn, um das Barytwasser hineinzubringen und herauszunehmen. Der Kitt, mit dem die Zwinge an den Ballon befestigt ist, besteht aus Pech, rothem Ocker und ein wenig Wachs und Talg. Ehe man ihn anwendet, mufs man untersuchen, ob der Ocker schwefelsaure Salze oder eine kalt in verdünnter Salz-

(*b*) Ich habe am Schlusse der Beschreibung dieses Verfahrens die nöthigen Erläuterungen zusammengestellt. Diefs ist die Note *b*, welche sich auf den Hals des Ballons bezieht.

säure auflösliche Substanz enthalte; in diesem Falle darf der Ocker nicht angewandt werden.

Der Kitt mufs nach dem Innern des Ballons hin eine concave polirte Fläche darbieten, ohne alle Risse und Hervorragungen; er mufs eine solche Consistenz besitzen, dafs er durch die Wärme der Hand, d. h. bei 34° C., erweicht. Wenn er weniger schmelzbar ist, lösen sich oft Theilchen von ihm ab, oder es bilden sich Risse, oder er springt vom Glas ab. Man mufs wenigstens vier solcher Ballone haben, um zugleich an verschiedenen Orten, bei Nacht und bei Tage, Beobachtungen anstellen zu können. Ehe man einen neuen, mit seiner Zwinge versehenen Ballon anwendet, wäscht man ihn mit Barytwasser, nimmt mit einer Säure den anhaftenden kohlensauren Baryt fort, und schüttelt ihn mit einer grofsen Menge destillirten oder Regen-Wasser und mit Hagel, damit alle Kitt- oder Glastheilchen, die fortnehmbar sind, entfernt werden. Dieses Ausspülen mit Hagel wiederholt man nach jeder Analyse. Der Ballon wird dann schnell ausgetrocknet, indem man ihn mit Streifen von erwärmter Leinwand, die an das Ende eines Messingstabes befestigt sind, zu wiederholten Malen auswischt.

2) In den mittelst der Luftpumpe (*d*) evacuirten und vier Fufs über dem Boden im Schatten aufgestellten Ballon lasse man die Luft langsam eintreten, halte sich dabei vom Ballon entfernt, nehme durch ein in demselben aufgehängtes Thermometer (*e*) die Temperatur der eingeschlossenen Luft, beobachte auch die der äufsern Luft, ferner das Barometer, das Hygrometer, den Wind (*f*), die Wolken, den Zustand der Jahreszeit im Allgemeinen und die Feuchtigkeit des Bodens. Nun giefse man durch einen etwas langen Trichter, damit der Kitt nicht benetzt werde, 100 Grm. Barytwasser, welches mit kohlensaurem Baryt gesättigt ist und so weit verdünnt seyn mufs, dafs es bei einer dem Nullpunkt nahe kommenden Temperatur nichts

absetzt. Ich habe daher ein Barytwasser angewandt, welches 0,01 dieses Alkali's enthielt (*g*).

Um nach Einführung der Luft den Ballon zu verschliefsen, ersetzt man den Hahn durch einen metallenen Schraubenstöpsel mit viereckigem Kopf, der in einem Schlüssel steckt. Der Stöpsel hat einen 6 Millimeter hervorspringenden Rand, und unter diesem einen mit Fett bestrichenen Lederring, der beim Aufschrauben auf die Zwinge des Ballons zu liegen kommt.

3) Die eingeschlossene Luft schüttele man eine Stunde lang mit Barytwasser, und zwar indem man den Ballon im Kreise herum schwenkt, so dafs die Flüssigkeit etwa 60 bis 80 Oscillationen in der Minute auf dem unteren Viertel der Fläche des Gefäfses macht, ohne bis zum Kitte in die Höhe zu steigen. Man bewirkt dieses Schwenken ohne Anstrengung, wenn man den Ballon mit seinem Boden auf ein Kissen setzt, und seinem Halse die erwähnte Kreisbewegung mittheilt.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn man das Barytwasser bei einer Temperatur, die nicht geringer als $+15^{\circ}$ oder $+10^{\circ}$ ist, sieben bis acht Tage lang in dem Ballon stehen läfst, und täglich zwanzig Oscillationen hinter einander machen läfst. Bei diesem Verfahren, das ich am häufigsten angewandt habe, darf jedoch der Versuch nicht über den vorgeschriebenen Zeitpunkt verlängert werden (*h*).

4) Wenn man den Ballon öffnet, um das Barytwasser und den gröfsten Theil des kohlensauren Baryts herauszunehmen, mufs man diesen durch Umschütteln in Schwebung versetzen, und dann die Flüssigkeit durch einen grofsen Trichter in eine Flasche bringen, welche mit einem langen Hals und einem Glasstöpsel versehen ist. Man spült nun den Ballon siebenmal hinter einander, jedesmal mit 50 Grm. einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Baryt (*i*) aus. Diese Flüssigkeiten, welche ebenfalls kohlensauren Baryt in Schwebung enthalten,

ten, werden auf 24 Stunden in eine Flasche *B* (von 350 Kubikcentimeter) eingeschlossen. Während dieser Zeit neigt man die Flasche zwei bis drei Male, damit sich der Niederschlag auf einer Stelle des Bodens sammle; dann giefst man den gröfsten Theil der Flüssigkeit ab. Dieselbe Operation stellt man mit der Flasche *A* an, nur hebt man hier das abgegossene Barytwasser (*k*) zu anderen Analysen auf, und fügt zu dem kohlensauren Baryt, welcher in der Flasche *A* enthalten ist, denjenigen der Flasche *B*, so weit er nicht in dieser adhärirt. Nachdem der schwebende kohlensaure Baryt sämmtlich in der Flasche *A* vereinigt ist, läfst man sie 24 Stunden stehen, giefst die Flüssigkeit ab, und süfst nun den kohlensauren Baryt drei Mal hinter einander und nach einiger Zwischenzeit aus, jedesmal mit 50 Grm. einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Baryt. Den an den Wänden der Flasche *B* sitzenden kohlensauren Baryt löst man in einigen Tropfen Salzsäure, und fügt diese Lösung der von der folgenden Operation hinzu.

5) Nun löst man den an den Wänden des Ballons sitzenden kohlensauren Baryt auf, indem man verdünnte Salzsäure, bestehend aus 1 Gewichtstheil Säure von 1,25 Dichte und etwa 15 Th. Wasser, hineingiefst, nimmt dann diese Lösung heraus und spült den Ballon sieben Mal aus, jedesmal mit 50 Grm. Wasser. Die salzsaure Lösung, vereinigt mit dem Spülwasser, siedet man in einer Platinschaale bis zu 50 Grm. ein, und schüttet diese 50 Grm. in die Flasche *A*, um den in ihr enthaltenen kohlensauren Baryt zu lösen. Diefs geschieht, um den kohlensauren Baryt von den ihm beigemengten Unreinigkeiten zu befreien (*l*). Die Vereinigung oder Fällung derjenigen, die unlöslich sind, erleichtert man durch Erhitzen der trüben Flüssigkeit in einer Glasschaale über einem siedenden Wasserbade.

6) Die durchsichtige salzsaure Lösung fällt man durch 10 Grm. einer Lösung, die 9 Grm. Wasser und 1 Grm.

durch Glühen entwässertes schwefelsaures Natron enthält (m), giefst die Flüssigkeit nach 24 Stunden ab, und wäscht den Niederschlag drei Mal hinter einander, jedesmal nach einiger Zeit mit 50 Grm. Wasser. Man trocknet diesen Niederschlag auf einem siedenden Wasserbade, wägt ihn nach dem Erkalten mit der Schaale auf einer bis zu einem Milligramm genauen Waage, und zieht das Gewicht der leeren Schaale ab, stellt aber diese Wägung erst eine Stunde nach Auswischung der Schaale an (n). Man wägt allen Niederschlag, welchen man hat sammeln können, und bestimmt den Gewichtsverlust, den er beim Glühen in einem Platintiegel über einer Weingeistflamme erleidet. Nach dieser Operation giebt das Gewicht des schwefelsauren Baryts, wenn es von 100 auf 84 vermindert wird (o), das Gewicht des im Ballon gebildeten kohlensauren Baryts im völlig trocknen Zustande. Hat man nur eine geringe Menge von schwefelsaurem Baryt, so erhält man schon, ohne Anwendung des Glühens, ein hinlänglich genaues Resultat, wenn man dessen Gewicht, so wie er über siedendem Wasser getrocknet ist, in dem Verhältnisse 100 zu 81,48 vermindert, um die Menge des getrockneten und geglühten kohlensauren Baryts zu bekommen. Ich habe angenommen, dafs in 100 Th. des letzteren 22 Th. Kohlensäure enthalten sind (p), und, zur Abkürzung der Rechnung, dafs die Luft trocken sey, weil die Unterschiede ihrer Dichtigkeit bei nicht sehr verschiedenen Feuchtigkeitszuständen nur einen unbedeutenden Einflufs auf die Resultate ausüben. Ueberdiefs würde die Rechnung, wenn man sie auch möglichst vollständig ausführte, wenigstens für jetzt, doch nicht sehr genau seyn.

Ich habe die zu derselben Zeit an demselben Ort aufgefangene Luft sechs Mal analysirt. Das *Maximum* und *Minimum* der hiedurch in 10000 Th. Luft aufgefundenen Kohlensäure beträgt 4,12 und 3,89; aus diesen und einigen anderen Resultaten, die unter sehr nahe gleichen Umständen erhalten wurden, schliefse ich, dafs der

gröſste Unterschied zwischen zwei Resultaten, die gleich seyn müſsten, sechs Hundertel des mittleren Kohlensäuregehalts der Atmosphäre beträgt.

Zusätze zu vorhergehendem Prozeſs.

(*b*) Die in dem Ballon gebildeten Barytsalze werden beim Herausnehmen ein wenig mit dem Kitt der Zwinge verunreinigt; man vermindert dieſs, wenn man die Oberfläche des Kittes auf Seite des Ballons durch Verengerung des Halses verkleinert. Es würde leicht seyn, der Zwinge eine solche Gestalt zu geben, daſs die Berührung des Kitts mit der Flüssigkeit, selbst in einem Halse von groſsem Durchmesser, unbeträchtlich würde.

(*c*) Das Loch in der Zwinge darf nur klein seyn, damit die äuſsere Luft keinen freien Zugang habe, sowohl wenn man das Barytwasser herausnimmt, als auch wenn man dasselbe in einem andern Moment, als dem, wo man das Gefäſs mit der zu untersuchenden Luft füllte, hineinbringt. Ein kleiner Durchmesser dieser Oeffnung hat überdieſs den Vortheil, daſs er den Verschluſs dichter macht.

(*d*) Statt der Luftpumpe könnte man wahrscheinlich einen Blasebalg anwenden, der die Luft im Ballon erneuete durch eine bis zu dessen Boden hinabgehende Röhre, die zugleich lang genug wäre, damit die Luft nicht durch das Athmen des Beobachters verunreinigt würde.

Die Erfahrung hat mir gezeigt, daſs die Resultate kein Zutrauen verdienen, wenn man die Luft durch Ausleerung von destillirtem oder Regen-Wasser sammelt, da das Wasser, bei dem durch das Ausgieſsen bewirkten Erschütterungen, veränderliche Mengen von Kohlensäure abgiebt oder verschluckt.

(*e*) Die Temperatnr der im Ballon befindlichen Luft ist *bei Tage*, im Schatten und auf freiem Felde, fast im-

mer höher als die der äufseren Luft; beide sind in der Tafel nur dann durch die Abkürzungen *int.* und *ext.* bezeichnet, wenn ihre Ungleichheit aufgezeichnet zu werden verdiente. Ohne Bezeichnung bezieht sich die Temperatur auf die Luft im Ballon; in diesem Fall weicht sie nur sehr wenig von der äufseren ab. Wenn der Ort, wo man die Luft auffängt, nicht die Bestimmung der Temperatur im Schatten gestattet, so bringe man den Ballon, gefüllt mit dieser Luft, in den nächsten Schatten; die geringe Menge fremder Luft, welche dann in den Ballon eindringt, wird das Resultat nicht abändern. Die zu Chambeisy genommenen Temperaturen wurden im Schatten einer Mauer bestimmt.

Die Barometerstände beziehen sich auf die, bei denen der Ballon definitiv geschlossen wurde; sie zeigen die Höhe des Orts, wo sie gesammelt wurden, nicht immer mit grofser Genauigkeit an; allein der Unterschied ist zu klein, als dafs er bei meinen Untersuchungen von Bedeutung seyn könnte.

Die Temperatur der im Ballon befindlichen Luft ist *bei Nacht* auf offenem Felde oft kälter als die der äufseren Luft bei gleicher Höhe über dem Boden. Die gröfste Verschiedenheit in diesem Sinne betrug 3°,9; sie fand in der Nacht des 7. Aug. 1829 statt, bei einem Ballon von 0,423 Meter im Durchmesser, der auf einem vierbeinigen Tisch auf dem Berge von Faucille stand. Die Durchsichtigkeit der Luft an einem so erhabenen Orte hat dieses Resultat begünstigt. Am 10. Nov. 11 Uhr Abends blieb zu Chambeisy das Wasser, welches sich in freier Luft in einem Glaskügelchen, 5 Zoll in horizontaler Richtung vom geschlossenen Ballon entfernt, befand, flüssig, während es in dem Ballon und auf dessen Aufsenfläche gefror; das innere Thermometer zeigte —0°,5, das äufsere dagegen +2,75. Diese Erscheinungen, welche man durch Wärmestrahlung und durch geringe Wärmeleitung des Glases erklärt, sind bei einem kleineren Ballon weni-

ger beträchtlich; sie waren in derselben Nacht noch sehr bemerklich unter einer Glasglocke von 16 Litern, die mit der Mündung auf ebener Erde auf dem Boden stand; diesen Temperaturunterschied zwischen der freien und eingeschlossenen Luft, der $1\frac{1}{4}^{0}$ betrug, verminderte ich dadurch beträchtlich, dafs ich die Glocke mit einem Tuche bedeckte. Die Gärtner kennen in dieser Beziehung den Einflufs der Bedeckung, nämlich der mit Stroh, womit sie oft bei kaltem Wetter ihre Glocken bekleiden; allein sie wissen vermuthlich nicht, dafs eine Pflanze bei ruhiger und heiterer Nacht unter einer blofsen Glocke leichter dem Erfrieren ausgesetzt ist, als unter freiem Himmel; das Umgekehrte findet bei Tage statt.

(*f*) *Windstill* habe ich eine Luft genannt, wenn sie so ruhig war, dafs man die Richtung ihrer Bewegung nicht bestimmen konnte; *schwach* den Wind, der eben merklich war, keine gröfsere Geschwindigkeit als 5 Fufs in der Secunde besafs; *mäfsig*, einen Wind, der etwa 12 Fufs in der Secunde durchlief, und *stark* einen mit gröfserer Geschwindigkeit.

(*g*) 100 Th. Barytwasser, welche 1 Th. Baryt enthalten, liefern mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron einen Niederschlag, der nach dem Trocknen auf dem Wasserbade 1,545 wiegt. Um das Barytwasser gerade von dieser Stärke zu erhalten, fälle man ein bestimmtes Gewicht der Barytlösung, z. B. 20 Grm., durch schwefelsaures Natron, und berechne aus dem Gewichte des Niederschlags die Menge des Wassers, welche man der Barytlösung zusetzen mufs, damit es die vorgeschriebene Menge schwefelsauren Baryts liefere.

100 Th. Wasser, welche bei 18° C. mit Baryt gesättigt sind, enthalten von ihm 2,5 Th.; bei +1° C. enthält dieselbe Menge Wasser 1,45 Baryt. Barytwasser, welches 0,01 Baryt enthält, fängt bei 0° zu gefrieren an, ohne sich zu zersetzen.

Ein Barytwasser, sehr verdünnt oder so, wie ich es vor-

geschrieben, hat den Vortheil, dafs es beim Umgiefsen die Kohlensäure weniger schnell aus der Luft absorbirt. Die Menge der zu den Auswaschungen des kohlensauren Baryts angegebenen Flüssigkeit ist nach diesem Concentrationsgrad festgesetzt, in der Annahme, dafs 1 oder 2 Grammen Barytwasser vor der Auswaschung auf dem kohlensauren Baryt geblieben waren; ich habe die bei dieser Operation anzuwendenden Dosen von Flüssigkeit festgesetzt, damit man des Probirens überhoben sey, und damit Gleichförmigkeit in die Verlüste gebracht werde. Allemal, wo ich von Absonderung der Flüssigkeit spreche, verstehe ich, dafs sie zuerst durch Abgiefsung, und hernach, nach einiger Ruhe, durch einen Stechheber bewerkstelligt sey. Die Filtration ist von allen diesen Manipulationen ausgeschlossen.

(*h*) Die vorgeschriebene Zeit zur Absorption der Kohlensäure durch das Barytwasser wurde durch Versuche ausgemittelt, bei welchen ich zu 33,34 Litern Luft, welche, nach mehreren Analysen, bereits 13 Kubikcentimeter Kohlensäure enthielt, 16 Kubikcentimeter künstlicher Kohlensäure hinzufügte, so dafs sie nun im Ganzen 29 Kubikcentimet. von diesem Gase einschlofs. Als diefs Gemenge eine halbe Stunde lang mit 100 Grm. Barytwasser geschüttelt wurde, lieferte es einen Niederschlag, worin 27,2 Kubikcentimeter Kohlensäure enthalten waren.

Bei einem zweiten Versuch, wo dieselbe künstliche Luft eine Stunde lang mit Barytwasser geschüttelt wurde, entstand ein Niederschlag, welcher 28 Cubikcentimeter Kohlensäure enthielt.

In einem dritten Versuche lieferte dieselbe Luft, nachdem sie acht Tage über dem Barytwasser gestanden und dieses täglich 15 Oscillationen hinter einander gemacht hatte, einen Niederschlag, welcher 28,5 Kubikcentimeter Kohlensäure entsprach. Diese beiden letzten Resultate kommen sich so nahe, dafs man den Unterschied nur als einen ungewissen bezeichnen kann.

Ich habe dieselben Producte erhalten, als ich die Luft, bei 20° oder 25° C., 14 Tage lang unter Umschütteln mit dem Barytwasser in Berührung liefs. Ich führe dieses an, weil bei so lange fortgesetzten Versuchen das Barytwasser anfängt bei einer niedrigeren Temperatur Hydrat von Bariumhyperoxyd abzusetzen. Diese Substanz, welche man bisher nur mittelst Wasserstoffsuperoxyd oder mittelst einer sehr hohen Temperatur *) darstellen konnte, bildet sich in Krystallen von 3 bis 4 Millimetern Durchmesser, wenn man das Barytwasser, nachdem es, bei 20° bis 25° C., 14 Tage lang im Ballon geschüttelt worden ist, bei 10 bis 12° C. einige Tage stehen läfst. Ich habe mich überzeugt, dafs dieses Salz vor dem Versuche nicht in dem Barytwasser vorhanden war; nicht blofs, weil letzteres mit reinem und durch seine Krystallisation wohl charakterisirtem Barythydrat bereitet war, sondern auch, weil dieses Barytwasser, wenn man Flaschen damit fast ganz füllte, bei einer an 0° gränzenden Temperatur Nichts absetzte. Man braucht übrigens nur in eine grofse mit Luft erfüllte Flasche einige Tropfen sehr verdünnten Barytwassers zu bringen, und, bei einer Temperatur von 5° bis 10° C., drei bis vier Wochen darin stehen zu lassen, um fast unlösliche Krystalle von Bariumhyperoxyd-Hydrat zu erhalten.

(*i*) Die wäfsrige Lösung von kohlensaurem Baryt wird bereitet, wenn man künstlichen kohlensauren Baryt, erhalten durch Stehenlassen des Barytwassers an freier Luft, mit Wasser kocht. Der natürliche kohlensaure Baryt ist zu dicht, als dafs das Wasser ihn leicht angriffe. 10000 Theile Wasser lösen 2,4 kohlensauren Baryt bei 20° bis 25° C.

(*k*) Die Waschflüssigkeit wird von dem Barytwasser, welches mit dem im Ballon enthaltenen kohlensauren Baryt gemengt ist, abgegossen; 1) damit sie nicht

*) Thénard, *Traité de chim. élément.* 5. *éd. Vol. II. p.* 330.

während dieser Auswaschungen der Luft ausgesetzt sey, und 2) damit man sie, nach ihrer Reinigung, wieder zu neuen Analysen anwenden könne. Man bewirkt diese Reinigung, indem man die Rückstände vom Barytwasser durch Destillation bei Siedhitze bis auf ein Zwölftel ihres Volumens einengt; die siedende Flüssigkeit, welche den Baryt in allen Verhältnissen löst, schliefst man in eine Flasche ein; man setzt sie einer an 0° gränzenden Temperatur aus und trennt von ihr die Krystalle des Barythydrats, die man wiederholt mit kaltem Wasser wäscht und dann im Wasser löst. Wenn diese Lösung die zu den eudiometrischen Operationen erforderliche Concentration hat, setzt man ihr ein wenig kohlensauren Baryt hinzu und hebt sie in fast von ihr gefüllt werdenden Flaschen auf.

(*l*) Nachdem man von dem, über siedendem Wasser getrockneten, kohlensauren Baryt die unlöslichen Beimengungen abgesondert hat, ist er doch bei weitem noch nicht rein; denn wenn man ihn in einer Säure löst und die Lösung mit schwefelsauren Natron fällt, so findet man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts, verglichen mit der, welche reiner kohlensaurer Baryt liefert, dafs 100 Th. des im Ballon durch Zerlegung der Luft gebildeten kohlensaurem Baryts, nachdem sie über siedendem Wasser getrocknet sind, im Mittel nur 91 Th. reinen kohlensauren Baryt enthalten. Diese Menge steigt in dem Apparat des fünften Verfahrens bis zu 95, weil das Barytwasser hier den Kitt nicht berührt und weniger den Unreinigkeiten ausgesetzt ist, welche die Luft und das Glas in den kohlensauren Baryt bringen.

(*m*) Durch Glühen in einem Platintiegel, nachheriges Auflösen in Wasser, Stehenlassen, Filtriren und Krystallisiren befreit man das käufliche schwefelsaure Natron von den Unreinigkeiten, welche es sonst bei diesen Operationen auf den schwefelsauren Baryt übertragen würde.

(*n*) Das Glas zieht so viel Feuchtigkeit an, dafs das Gewicht einer Schaale, die ungefähr ein Deciliter fafst,

bei derselben Temperatur, verschieden ausfällt, je nachdem man sie unmittelbar nach dem Auswischen, oder eine Stunde hernach wägt. Die Gewichtsveränderung, welche sie in diesem Zeitraum erleidet, ist verschieden, steigt oft auf fünf Milligrammen.

(*o*) Wenn man die von Hrn. Berzelius in seiner *Théorie des proport. chim.* gegebenen Zahlen zum Grunde legt, findet man, dafs 100 schwefelsaurer Baryt 84,51 kohlensauren liefern. Nach den von Wollaston und Thomson angenommenen Analysen ist diefs Verhältnifs =100 : 85,74 (*Théorie des princ. chim.*). Um unter diesen Resultaten zu wählen, habe ich direct zu bestimmen gesucht, wie viel schwefelsauren Baryt man erhalte, wenn man die Lösung einer bekannten Menge kohlensauren Baryts in Salzsäure durch schwefelsaures Natron fällt. Es ging daraus hervor, dafs der schwefelsaure und kohlensaure Baryt, beide durch Glühen getrocknet, in dem Verhältnifs 100 : 84 stehen. Der kohlensaure Baryt war dadurch erhalten, dafs man Barytwasser, welches aus reinem und krystallisirten Barythydrat bereitet worden, durch einen Strom von Kohlensäure zersetzte. 100 Th. dieses über siedendem Wasser getrockneten kohlensauren Baryts verloren 0,88 beim Glühen *); 100 dieses schwefelsauren Baryts, eben so behandelt, verloren 1,225. Der schwefelsaure Baryt, welchen man durch die Zersetzung des in dem tragbaren Apparate aus der Luft gebildeten kohlensauren Baryts erhält, erleidet durch Glühen einen Verlust, der von 2,5 bis 3,5 Proc. schwankt, im Mittel 3 Procent beträgt. Er rührt vom Wasser und von der Verbrennung einer organischen Substanz her, welche der schwefelsaure Baryt mit niederreifst; vermöge dieses mittleren Verlustes von 3 Proc. verhält sich der

*) Dieser Verlust ist nicht beständig; bei einem Versuch stieg er nur bis 0,66. Er hängt vom Aggregationszustand des kohlensauren Baryts ab, der das verlorene Wasser nicht wieder aus der Luft anzieht.

über siedendem Wasser getrocknete schwefelsaure Baryt zu dem reinen, durch Glühen getrockneten, kohlensauren Baryt wie 100 zu 81,48.

(*p*) Wiewohl es für meine Beobachtungen von geringer Bedeutung ist, ob man das Verhältnifs 100 : 84,51 zwischen dem schwefelsauren und kohlensauren Baryt dem von 100 : 84 vorzieht, und ob man für den kohlensauren Baryt diese oder jene der nicht sehr verschiedenen Zusammensetzungen, welche verschiedene Chemiker angegeben haben, annimmt, so will ich doch die Gründe anführen, die mich in dieser Hinsicht geleitet haben.

Hr. Berzelius (*Théorie des prop. chim.*) nimmt 22,34 Kohlensäure in 100 kohlensaurem Baryt an; allein diefs Resultat ist theoretisch, und nicht durch einen directen Versuch erhalten, dessen Ergebnisse doch in der Praxis vorgezogen werden müssen, weil sie die Unreinigkeiten, welche vom zu zerlegenden Körper untrennbar sind, mit in Rechnung ziehen. Die meisten Chemiker fanden 22 Proc. Kohlensäure im genannten Barytsalz, und auch ich bekam sehr nahe dasselbe Verhältnifs durch das folgende Verfahren. Diefs bestand darin, dafs ich 100 Grammen Barytwasser, die mit kohlensaurem Baryt gesättigt waren, in einen kleinen, mit einem Hahn versehenen Ballon brachte, der davon zur Hälfte gefüllt wurde; auf diesen Ballon schraubte ich einen andern, ebenfalls mit einem Hahn versehenen Ballon, der 220 Kubikcentimeter, d. h. eine weit geringere als zur Sättigung des Barytwassers erforderliche Menge, Kohlensäure enthielt. Diese Kohlensäure war, bevor sie in den luftleer gemachten Ballon gebracht wurde, über Quecksilber aufgefangen und durch Chlorcalcium getrocknet worden. Das Barytwasser wurde häufig umgeschüttelt, um die auf ihm gebildete Kruste zu zerstören. Nach 10 Tagen, oder lange nachdem sich keine Kruste mehr bildete, enthielt der mit Kohlensäure gefüllt gewesene Ballon keine Spur mehr von ihr. Der kohlensaure Baryt, durch Abgiefsen

von der Flüssigkeit getrennt, und mit Wasser, gesättigt mit kohlensaurem Baryt, gewaschen, lieferte, nach dem Glühen, eine Gewichtsmenge, welche, nach der von Berzelius und Dulong bestimmten Dichtigkeit der Kohlensäure, 230 Kubikcentimeter dieses Gases entsprechen, also einen Kohlensäuregehalt von 21,9 Proc. des Salzes anzeigen würden. Ich habe diese Zahl auf 22 erhöht, um sie mit der allgemein gefundenen in Uebereinstimmung zu bringen. Nimmt man diefs Verhältnifs und das von 100 : 84 zwischen dem schwefelsauren und kohlensauren an, so müssen 100 Th. schwefelsauren Baryts enthalten:

Baryt	65,52
Schwefelsäure	34,48.

Ich habe für die Analyse des kohlensauren Baryts das obige Verfahren demjenigen vorgezogen, wo man den Verlust berechnet, den dieses Salz bei Auflösung in einer Säure erleidet, weil diese Operation mehrere Schwierigkeiten darbietet, besonders die, die Säure zu berechnen, welche bei dem zur Austreibung der Kohlensäure erforderlichen Sieden der Flüssigkeit verdampft.

Die Beobachtungen über die Schwankungen des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre, welche bereits in Form eines Auszugs bekannt gemacht worden sind *), wurden in der Annahme berechnet: 1) dafs das Verhältnifs zwischen dem schwefelsauren und kohlensauren Baryt 100 : 84,51 betrage; 2) dafs der Niederschlag, welcher sich in den bei meinen Versuchen angewandten Ballonen gebildet hatte, reiner kohlensaurer Baryt war; und 3) dafs letzterer 0,2234 Kohlensäure enthalte. Die Berichtigungen indefs, welche ich seit 18 Monaten an diesen Bestimmungen angebracht habe, nöthigen mich, die früheren Resultate nach den definitiv angenommenen Grundlagen zu berechnen, und sie durch andere Zahlen wie

*) Man sehe diese Ann. Bd. 90. S. 390. P.

früher darzustellen, wodurch indeſs keine bedeutenden Aenderungen in den Resultaten hervorgebracht werden.

§. IV.

Mittlerer, kleinster und gröſster Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zu Chambeisy *).

Die Resultate, welche ich hier vorlege, beziehen sich auf Beobachtungen, die nach dem im §. III. beschriebenen Verfahren in den Jahren 1827, 1828 und 1829 angestellt worden, und am Schlusse dieser Abhandlung, nach den Tagen geordnet, ausführlich angegeben sind. Obgleich ich seit 1809 in jedem Jahre mit diesen Untersuchungen beschäftigt gewesen bin, so habe ich mich doch begnügt, hier die Resultate der drei letzten Jahre anzuführen, weil ich erst seit 1827 anfing, was sehr wichtig für diesen Gegenstand ist, nächtliche Beobachtungen anzustellen, und weil die Beobachtungen auch in anderer Beziehung mehr Genauigkeit erlangt haben.

10000 Volumtheile Luft enthalten 4,15 Volumenth. Kohlensäure, nach einem Mittel aus 104 Beobachtungen, welche bei Tag und bei Nacht in allen Jahreszeiten zu Chambeisy vier Fuſs über dem Boden angestellt wurden.

Die gröſste Menge in jenem Luftvolumen betrug daselbst 5,74, die kleinste 3,15.

Ich gebe diese Zahlen nur als Vergleichungspunkte zu den vielen Beobachtungen, die ich in dieser Gegend angestellt habe; denn man wird sehen, daſs man aus diesen Angaben nicht die genaue Menge von Kohlensäure, die allgemein in der Atmosphäre befindlich ist, berechnen kann. Drei Jahre sind eben so wenig zur Bestim-

*) Der Ort, welchen ich in den Tafeln zu meinen Versuchen Chambeisy genannt habe, ist eine Wiese in der Nähe des Dörfchens gleichen Namens; sie liegt drei Viertellieus von Genf, 16 Meter über dem Genfer See, 250 Meter von ihm entfernt. Ihre Höhe über dem Meere beträgt 388 Meter; sie ist trocken, liegt offen und luftig, und hat einen thonigen, schwach geneigten Boden.

mung der mittleren Constanten bei der Kohlensäure hinlänglich, wie beim Regen oder andern atmosphärischen Erscheinungen.

Einfluſs des Regens auf die Schwankungen des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre.

Eine der Ursachen, die am meisten auf die Veränderungen des Kohlensäuregehalts zu verschiedenen Zeiten eines Jahres oder zu denselben Zeiten verschiedener Jahre Einfluſs hat, ist die zufällige Benetzung des Bodens durch Regen, welcher wahrscheinlich die Menge der Kohlensäure vermindert, sey es, daſs er sie absorbirt oder den Boden zu deren Absorption geeignet macht *).

Um den Einfluſs des Regens zu beurtheilen, muſs man im Sommer oder im Herbst einen oder mehrere heitere Monate mit einem oder mehreren regnigten Monaten vergleichen; vergleicht man bloſs zwei oder drei auf einander folgende heitere Tage mit zwei bis drei regnigten

*) Ich beschäftige mich hier nur mit den Wirkungen eines lang anhaltenden Regens, nachdem er in den Boden eingedrungen ist; denn ich habe nicht so viele Versuche gemacht, um bestimmen zu können, ob nicht bei und unmittelbar nach einem Platzregen eine Vermehrung der Kohlensäure stattfinde, entweder dadurch, daſs das eindringende Wasser Kohlensäure aus dem Boden vertreibt, oder dadurch, daſs die oberen Schichten der Atmosphäre verschoben werden. Meine, in dieser Beziehung nicht genug zahlreiche, Beobachtungen deuten auf eine solche Vermehrung.

Ein Liter frisches Regenwasser, welches Kalkwasser nicht trübte, lieferte mir nach einstündigem Sieden 20 Kubikcentimeter einer Luft, welche 13,46 K. C. Stickgas, 6,73 K. C. Sauerstoffgas und 0,31 K. C. Kohlensäure enthielt. Die Vermengung des Wassers mit dem Erdreich vermehrt die Absorption der Kohlensäure, entweder weil trockne poröse Körper durch Zusatz einer kleinen Menge Wasser fähiger für die Condensation dieses Gases werden (wie ich es namentlich bei dem Meerschaum gefunden habe), oder weil sie einen gröſsern Druck erleidet, oder auch, weil sie Basen vorfindet, mit welchen sie sich, unter dem Einfluſs des Wassers, momentan verbindet.

Tagen, so erhält man nur nichtssagende Resultate. Der Regen wirkt nur langsam auf die Luft; ein starker Platzregen nach einer trocknen Witterung scheint die Kohlensäure nicht unmittelbar zu verringern.

Die Beispiele, welche ich von den Wirkungen des Regens geben werde, bieten Anomalien dar; allein sie erklären sich oft durch die Betrachtung, dafs der Kohlensäuregehalt eines Monats von dem der vorhergehenden Monate bedingt wird.

Die Wirkung des Regens scheint mir, in dem Klima von Genf, im Winter und Frühling nicht wohl bestimmbar zu seyn, weil sie durch das Gefrieren und Aufthauen abgeändert wird; letzteres bewirkt eine Veränderung des Kohlensäuregehalts, selbst wenn kein Regen fällt.

Meine Beobachtungen über dieses Gas beziehen sich hier auf die Mittagsstunde, in welcher sie am häufigsten angestellt wurden; dieser Momement hat übrigens keinen Einflufs auf das allgemeine Resultat.

Wenn ich die Regenmengen, welche in der folgenden Tafel angeführt sind, zu Chambeisy nicht beobachten konnte, bediente ich mich der, welche man in Genf für die *Bibliothèque universelle* aufzeichnet. Unsere Resultate in dieser Beziehung stimmen nicht immer überein, obgleich beide Orte, die drei Viertellieus von einander entfernt sind, in gleicher Höhe liegen; allein die Unterschiede sind nicht so grofs *), als dafs sie eine Wirkung

*) Ich schliefse hievon vor Allem den November 1829 aus, wo man in Genf die Regenmenge zu 31,4 Linien berechnet hat, während ich sie zu Chambeisy gleich 60,7 Linien gefunden. Dieser grofse Unterschied rührt fast gänzlich von dem am 24. und 25. gefallenen Schnee her, welchen man am ersteren Orte zu 7,8, am letzteren aber zu 34,7 Lin. Wasser berechnete; für die *Bibliothèque universelle* berechnet man die Menge Wasser, nach dem gewöhnlichen Verfahren, dadurch, dafs man das Volum des Schnees auf ein Zwölftel reducirt. Dieser viele und mit Regen untermischte Schnee schmolz zum Theil beim Fallen und bildete eine dichte und dicke Schicht, welche durch die zerbro-

änderten, welche vor allen zwischen Regenmengen, die sehr von einander abweichen, stattfinden mufs.

Die mittlere Regenmenge, welche zu Genf im Laufe eines Jahres fällt, beträgt 779 Millimeter, nach einem Mittel aus 32jährigen Beobachtungen (*Bibliothèque universelle, T. XL.*).

		Regenmengen in Millimetern.	Mittlere Menge v. Kohlensäure in 10000 Luft am Mittage.
Juni	1828	10	4,79
-	1829	77	4,07
Juli	1827	9	5,18
-	1828	173	4,56
-	1829	52	4,32
August	1827	75	5,01
-	1828	128	4,28
-	1829	116	3,80
September	1827	30	5,10
-	1828	104	4,18
-	1829	254	3,57
October	1828	75	3,94
-	1829	113	3,75
November	1828	81	4,11
-	1829	138	3,89
December	1828	9	4,14
-	1829	34	3,72

Der Juli 1828 war ungemein regnigt, und der Kohlensäuregehalt in demselben, obgleich geringer als in ei-

chenen und niedergeworfenen Bäume auf lange Zeit Spuren ihres Daseyns auf unsern Feldern hinterlassen hat. Meine Berechnung gründet sich auf die Gewichtsmenge von Schnee, die in einem grofsen cylindrischen Gefäfse aufgefangen wurde, d. h. auf die Höhe des Wassers in diesem Gefäfse nach dem Schmelzen des Schnees. Es wäre zu wünschen, dafs man dem Verfahren, nach welchem man letzteren auf ein Zwölftel seines Volumens reducirt, entsage, weil man sich dabei sehr veränderlichen Fehlern aussetzt, vermöge welcher man eine vier bis fünf Mal kleinere, als die wahre Wassermenge finden kann. Zuweilen verfällt man dabei auch in den entgegengesetzten Fehler.

nem sehr trocknen Juli, scheint deshalb gröſser als er nach anderen Resultaten hätte seyn müssen; allein der Juni, welcher sehr trocken war, hat auf den Kohlensäuregehalt dieses Juli's eingewirkt. Die groſse Dürre des Juli 1827 hat auf die beträchtliche Menge Kohlensäure des folgenden August's, welcher regnigt war, eingewirkt.

Die Menge der Kohlensäure steht mehr in Beziehung mit einer anhaltenden Benetzung des Bodens durch Regenfälle, als mit der Wassermenge, welche diese in denselben ergieſsen. Ein feuchter Boden wirkt auf die Verminderung der Kohlensäure vielmehr durch eine niedere Temperatur, begleitet von schwachen, aber wiederholten Regenfällen, als durch eine zehnfach gröſsere Wassermenge, die auf einmal in einem Platzregen in ihn eindringt.

Es verdiente untersucht zu werden, ob man nicht auf baldigen Regen schlieſsen dürfe, wenn die Kohlensäure, nachdem sie bei trocknem Wetter zugenommen hat, noch während desselbens abnimmt; denn diese Abnahme kann anzeigen, daſs es schon in der umliegenden Gegend regnet.

Vom Einfluſs der Gefrierung des Bodens auf die Kohlensäure in der Atmosphäre.

Die folgenden Beobachtungen, welche im Winter 1829 zu Chambeisy angestellt wurden, zeigen, daſs ein anhaltend gefrorner Boden die Menge der Kohlensäure vermehrt, und liefern einen neuen Beweis von dem Einfluſs der Trockenheit des Bodens auf die Vermehrung dieser Säure.

Im December 1828, während dessen es fast nicht regnete, der Boden aber in Folge von Nebeln und einer den Frostpunkt nur wenig übersteigenden Temperatur sehr feucht blieb, schwankte die Menge der Kohlensäure in 10000 Th. Luft, nach 10 bei Tage und bei Nacht gemachten Beobachtungen, zwischen 3,85 und 4,25.

Zu

Zu Anfange des Januars wurde der Boden mit einer schwachen Schneedecke belegt, und nach 14 Tagen, während welcher der Boden beständig gefroren blieb, war die Menge der Kohlensäure auf 4,57 gestiegen; gegen Ende des Monats trat ein mehrtägiges Thauwetter ein, und nun ward die Säure auf 4,27 vermindert. Anfangs Februar begann der Frost auf's Neue, und in der Mitte des Monats war er 8 Zoll tief eingedrungen*); die Kohlensäure hatte sich nun bis zu 4,52 vermehrt, und als dann abermals Thauwetter eintrat, sank sie wieder auf 3,66 herab. Die Menge des Regens oder Schnees, welche in den Monaten December, Januar und Februar fiel, war zu klein, als dafs sie hätte auf die obigen Schwankungen Einflufs haben können. Man sieht, dafs die Temperaturerhöhung zur Vermehrung der Kohlensäure im Sommer beitragen mufs, da sie die Austrocknung des Bodens beschleunigt; man sieht auch, dafs der Ueberschufs dieses Gases, den ich im Sommer bei mehreren meiner Versuche gefunden habe, zufällig seyn kann, und dafs man wahrscheinlich in den Wintern solcher Gegenden, wo der Boden beständig gefroren bleibt, mehr Kohlensäure finden wird, als in den feuchten Wintern der gemäfsigten Klimate.

Kohlensäuregehalt der Atmosphäre über dem Genfer See und zu Chambeisy.

Die Luft des See's wurde vier Fufs über dessen Oberfläche aufgefangen, drei Viertellieues von seinem südlichen Ende und in der Mitte seiner Breite, welche hier, in der Nähe von Chambeisy, etwa eine halbe Lieue beträgt. Der See liegt 372,4 Meter über dem Meer (nach der Messung des Hrn. Roger, *Bibliothèq. universelle, Vol. XXXVIII. p.* 52.).

*) Ein vorübergehender Frost, der auf der Oberfläche bleibt oder nur einen Zoll tief in den Boden dringt, wirkt nicht auf die Variationen der Kohlensäure.

No. der Beobachtungen	Tag der Beobachtungen.			Kohlensäure in 10000 Th. Luft zu Chambeisy	über dem Genfer See.
17. u. 18.	29. Dec.	1826	Mittags	4,21	3,85
25. u. 26.	22. Mai	1827	-	5,40	5,02
29. u. 31.	2. Juli	1827	-	5,23	5,78
37. u. 38.	9. Aug.	1827	-	5,21	5,42
44. u. 45.	28. Sept.	1827	-	4,95	4,74
50. u. 51.	19. Jan.	1828	-	4,91	4,46
63. u. 64.	7. Jul.	1828	-	4,81	4,41
71. u. 72.	12. Aug.	1828	-	4,08	3,92
74. u. 75.	26. Aug.	1828	-	4,22	4,10
85. u. 86.	26. Sept.	1828	-	4,14	3,20
88. u. 89.	- -	-	8^h Ab.	4,93	4,30
122. u. 123.	5. Febr.	1829	Mittags	4,45	4,76
130. u. 131.	7. März	1829	-	4,63	4,65
138. u. 139.	18. April	1829	-	4,29	4,22
161. u. 162.	7. Juli	1829	$11\frac{1}{2}^h$ Ab.	5,34	5,10
163. u. 164.	8. -	1829	Mittags	4,35	4,08
197. u. 198.	13. Oct.	1829	-	3,54	3,42
199. u. 200.	13. -	-	11^h Ab.	4,16	3,68
			Mittelwerthe	4,60	4,39

Aus diesen Beobachtungen geht hervor: 1) dafs die Luft über dem See im Allgemeinen weniger Kohlensäure enthält, als die Luft auf dem Lande; 2) dafs an beiden Orten die Luft im Mittel fast dieselben Veränderungen in Bezug auf die Jahreszeiten und auf die entgegengesetzten Wirkungen der Nacht und des Tages erleidet.

Man sieht, dafs die Verminderung der Kohlensäure, welche der Regen auf dem Lande bewirkt, für den See bei trockenem Wetter bestätigt wird.

Man wird sich nicht wundern, dafs der mittlere Unterschied zwischen dem Kohlensäuregehalt über dem See und dem zu Chambeisy nicht mehr als etwa $\frac{1}{20}$ beträgt, weil die Entfernung beider Stationen (welche fast in gleicher Höhe liegen und von einander sichtbar sind) nicht gröfser als eine halbe Lieue ist. Man darf sogar noch

gröfsere Anomalien erwarten; zuweilen können diese von Beobachtungsfehlern herrühren, denn der mittlere Unterschied zwischen den Resultaten liegt innerhalb der Ungleichheit, welche eine und dieselbe Luftart darbieten kann, wenn man sich mit zwei Versuchen begnügt.

Der allgemeine Unterschied, welcher zwischen der Atmosphäre des See's und der seines Ufers stattfindet, stimmt überein mit einem Versuch, welchen Hr. Vogel auf der Ostsee angestellt hat *); er schlofs nach dem Augenmaafs, dafs die Menge des kohlensauren Baryts, welche sich in einem Ballon gebildet hatte, viel geringer war, wenn die Luft über dem Meer, als wenn sie am Ufer aufgefangen ward; allein diefs Resultat ist ohne Detail und ohne Wägung, welche seine Richtigkeit bewiese, gegeben worden. Ohne Zweifel wird es von genauen Beobachtungen bestätigt werden, welche dann ein grofses Interesse haben würden, wenn man sie bei Tage und bei Nacht auf offenem Meere anstellte.

Es ist ohne Zweifel überflüssig hinzuzufügen, dafs man aus den fast ähnlichen Resultaten, welche die mittleren Variationen der Kohlensäure über dem See und zu Chambeisy darbieten, nicht schliefsen dürfe, dafs Gleiches auch für eine gröfsere Entfernung vom Ufer gelte. Man wird bemerken, dafs die einzige Operation (No. 198. und 200.), welche bei vollkommener Windstille angestellt wurde, eine geringere Variation zwischen Tag und Nacht auf dem See als auf dem Lande anzeigt, und dafs die übrigen Resultate in einer Atmosphäre erhalten wurden, deren, wenn auch nur schwache, Bewegung doch eine Vermengung der Luft des See's mit der Luft des benachbarten Ufers bewirken konnte. Die Versuche, welche ich hier eben anführte, sind besonders darum wichtig, weil sie zeigen, dafs die vorangehenden und nach-

*) *Journ. de pharmacie*, *T. VII. p.* 461.

folgenden Variationen sich nicht auf die beschränken, welche in großer Nähe des Bodens, nämlich 4 bis 5 Fuſs über demselben, stattgefunden haben.

Kohlensäuregehalt der Luft zu Genf und zu Chambeisy.

Zu Genf wurde die Luft in einem großen Hofe, rue de la cité, 19 Meter über dem See aufgefangen, zu Chambeisy dagegen auf offenem Felde, nahe in gleicher Höhe mit ersterer Station, und 1,3 Meter über dem Boden, wie die übrigen Beobachtungen.

No. der Beobachtungen	Tag der Beobachtungen.	Kohlensäure in in 10000 Th. Luft zu Chambeisy	zu Genf
21. u. 22.	12. Febr. 1827 Mittags	3.58	4.55
25. u. 27.	22. Mai 1827 -	5.40	5.69
29. u. 30.	2. Juli 1827 -	5.23	5.65
52. u. 53.	26. Mai 1828 -	4.71	5.28
69. u. 70.	9. Aug. 1828 -	4.53	4.76
120. u. 121.	28. Jan. 1829 -	4.36	4.27
124. u. 125.	19. Febr. 1829 -	4.62	4.92
127. u. 128.	26. - 1829 -	4.65	5.00
136. u. 137.	10. April 1829 -	3.90	4.45
169. u. 170.	25. Juli 1829 -	4.44	4.93
171. u. 172.	25. - 1829 Mitternacht	4.07	3.55
182. u. 183.	4. Sept. 1829 11h Abends	4.41	4.39
184. u. 185.	5. - 1829 Mittags	3.82	4.20
193. u. 194.	1. Oct. 1829 11h Abends	4.14	4.23
195. u. 196.	2. - 1829 Mittags	3.67	4.05
	Mittel	4,37	4,68

Diese Versuche beweisen: 1) daſs der Kohlensäuregehalt *bei Tage* viel gröſser in der Stadt als auf dem Lande ist; 2) daſs die jahreszeitlichen Schwankungen desselben an beiden Stationen ähnlich sind; 3) daſs er *bei Nacht* mehr auf dem Lande als in der Stadt zunimmt *).

*) Eine im Sommer sehr seltene Ausnahme machte der 25. Juli 1829, wo der am Tage vorhandene Kohlensäuregehalt bei ruhi-

gröfsere Anomalien erwarten; zuweilen können diese von Beobachtungsfehlern herrühren, denn der mittlere Unterschied zwischen den Resultaten liegt innerhalb der Ungleichheit, welche eine und dieselbe Luftart darbieten kann, wenn man sich mit zwei Versuchen begnügt.

Der allgemeine Unterschied, welcher zwischen der Atmosphäre des See's und der seines Ufers stattfindet, stimmt überein mit einem Versuch, welchen Hr. Vogel auf der Ostsee angestellt hat *); er schlofs nach dem Augenmaafs, dafs die Menge des kohlensauren Baryts, welche sich in einem Ballon gebildet hatte, viel geringer war, wenn die Luft über dem Meer, als wenn sie am Ufer aufgefangen ward; allein diefs Resultat ist ohne Detail und ohne Wägung, welche seine Richtigkeit bewiese, gegeben worden. Ohne Zweifel wird es von genauen Beobachtungen bestätigt werden, welche dann ein grofses Interesse haben würden, wenn man sie bei Tage und bei Nacht auf offenem Meere anstellte.

Es ist ohne Zweifel überflüssig hinzuzufügen, dafs man aus den fast ähnlichen Resultaten, welche die mittleren Variationen der Kohlensäure über dem See und zu Chambeisy darbieten, nicht schliefsen dürfe, dafs Gleiches auch für eine gröfsere Entfernung vom Ufer gelte. Man wird bemerken, dafs die einzige Operation (No. 198. und 200.), welche bei vollkommener Windstille angestellt wurde, eine geringere Variation zwischen Tag und Nacht auf dem See als auf dem Lande anzeigt, und dafs die übrigen Resultate in einer Atmosphäre erhalten wurden, deren, wenn auch nur schwache, Bewegung doch eine Vermengung der Luft des See's mit der Luft des benachbarten Ufers bewirken konnte. Die Versuche, welche ich hier eben anführte, sind besonders darum wichtig, weil sie zeigen, dafs die vorangehenden und nach-

*) *Journ. de pharmacie, T. VII. p.* 461.

No.	Ort und Zeit der Beobachtung.	Höhe der Orte üb. d. Genf. See.	Kohlensäure in 10000 Th. Luft. auf d. Berge.	in der Ebene.
		Met.		
34.	Gipfel der Dôle; 20. Jul. 1827, Mittags	1267	4,61	4,74 Chambeisy, Mittags.
39.	Grand-Salève-sur-Crevin; 28. Aug. 1827, Mittags	877	5,57	4,82 - -
40.	Einsiedelei (Klein-Salève); 28. Aug. 1827, 3^h Nachm.	331	5,44	4,82 - -
60.	Gipfel der Dôle, 28. Juni 1828, Mittags . . .	1267	4,91	4,46 - -
61.	Vasserode-sous-la-Dôle; 28. Juni 1828, 3^h Nachmitt.	908	4,83	4,46 - -
147.	Grand-Salève-sur-Grange-Tournier; 25. Mai 1829, Mitt.	945	4,13	3,67 Colonge, am Fuſs d. Salève, Mitt. 3,59 Chambeisy.
165.	Col de la Faucille, im Jura; 14. Juli 1829, 11^h Ab.	963	4,43	4,14 Chambeisy, 11^h Abends.
167.	Col de la Faucille; 15. Juli Mittags	963	4,54	4,15 - Mittags.
174.	Col de la Faucille; 7. Aug. 11^h Abends . . .	963	3,69	3,87 - 11^h Abends.
176.	Col de la Faucille; 8 Aug. Mittags	963	3,60	3,22 - Mittags.
189.	Col de la Faucille; 29. Sept. 11^h Abends . . .	963	4,22	3,55 - 11^h Abends.
190.	Col de la Faucille; 30. Sept. Mittags	963	3,95	3,15 - Mittags.

Man sieht aus diesen Resultaten, dafs der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre auf Bergen gröfser ist als in der Ebene. Dieser Unterschied läfst sich durch die Betrachtung erklären: 1) dafs die Zersetzung der Kohlensäure hauptsächlich in den unteren Schichten, wo die Vegetation ausgebreiteter ist, stattfindet; 2) dafs die Kohlensäure mehr von dem Boden der Ebene absorbirt werden mufs, weil hier das Regenwasser einen langsamern Abflufs findet.

Die erste Beobachtung (welche allein eine Ausnahme von den bei Tage erhaltenen Resultaten macht) wurde bei sehr anhaltender Dürre und bei heftigem Winde angestellt.

Den gröfsten Unterschied zwischen der Luft in der Ebene und der auf dem Berge zeigt die letzte Beobachtung; sie wurde in einer ungemein regnigten Zeit angestellt.

Die Bergluft zeigt ein anderes merkwürdiges Resultat, nämlich, dafs die bei Tage vorhandene Kohlensäure wenig oder gar nicht durch den Einflufs der Nacht vermehrt worden ist.

Die Atmosphäre der hochliegenden Orte scheint im Allgemeinen Theil zu nehmen an der jahreszeitlichen oder der vom Feuchtigkeitszustande bedingten Veränderung des Bodens in der Ebene; allein alle diese Resultate müssen dem Grade der Erhebung und der oft unbekannten Ausdehnung der Benetzung untergeordnet seyn.

Einflufs des Windes auf den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre bei Tage.

Um diesen Einflufs aufzufinden, habe ich die Kohlensäuremengen verglichen, welche zu Chambeisy am Tage bei ruhiger und bei sehr bewegter Luft beobachtet wurden. Die mit einander verglichenen Resultate waren durch keine gröfsere Zwischenzeit als 13 Tage getrennt; für eine geringere Zwischenzeit würden die Beobachtungen nicht

zahlreich genug gewesen seyn, und bei einer gröfseren hätte der Unterschied der Jahreszeit zu stark eingewirkt.

Kohlensäure in 10000 Volumentheilen Luft.

Bei Windstille od. sehr schwachem Winde. Mittags.				Bei starkem Winde. Mittags.			
No.				No.			
56.	— 13. Juni	1828	4,75	58.	— 26. Juni	1828	5,09
92.	— 14. Oct.	-	3,81	95.	— 15. Oct.	-	3,82
110.	— 7. Dec.	-	4,06	109.	— 2. Dec.	-	4,29
11.	— 27. Dec.	-	4,13	118.	— 31. Dec.	-	4,16
149.	— 25. Mai	1829	3,59	151.	— 31. Mai	1829	3,62
156.	— 17. Juni	-	3,80	152.	— 7. Juni	-	4,01
160.	— 30. Juni	-	4,39	158.	— 29. Juni	-	4,41
175.	— 8. Aug.	-	3,22	177.	— 19. Aug.	-	3,41
181.	— 31. Aug.	-	4,30	177.	— 19. Aug.	-	3,41
184.	— 5. Sept.	-	3,82	186.	— 15. Sept.	-	3,95
188.	— 19. Sept.	-	3,37	186.	— 15. Sept.	-	3,95
197.	— 13. Oct.	-	3,54	201.	— 26. Oct.	-	3,76
205.	— 2. Nov.	-	3,35	201.	— 26. Oct.	-	3,76
205.	— 2. Nov.	-	3,35	203.	— 29. Oct.	-	4,04
209.	— 25. Nov.	-	3,43	207.	— 17. Nov.	-	3,40
219.	— 24. Dec.	-	3,36	221.	— 26. Dec.	-	4,22
222.	— 30. Dec.	-	3,66	221.	— 26. Dec.	-	4,22
		Mittel	3,76			Mittel	3,98

Diese Resultate zeigen, dafs die Kohlensäuremenge, welche bei Tage in einer Ebene auf offenem Felde enthalten ist, gewöhnlich durch den Wind vermehrt wird; allein diese Vermehrung ist zu gering, als dafs sie anders als durch ein Mittel aus mehreren Beobachtungen wahrnehmbar gemacht werden könnte. Diese Vermehrung hat übrigens Wahrscheinlichkeit, weil sie aus der Vermischung der unteren Schichten mit den oberen, welche in der Regel bei Tage eine gröfsere Quantität Kohlensäure enthalten, hervorgehen mufs.

Bei dieser Gattung von Veränderungen müssen vor Allem die Anomalien häufig seyn. Die Vermehrung der Kohlensäure am Tage durch den Wind ist nach der eben

genannten Betrachtung wahrscheinlich, sobald man sie auf die oberen Schichten und auf die Gleichförmigkeit der unteren beschränkt; wenn man aber berücksichtigt, welche zufällige Einwirkungen von der Seite her stattfinden können, dafs der Ort des Beobachters trocken ist, während vielleicht die benachbarte Gegend vom Regen überschwemmt wird, so ist klar, dafs die Wirkung des Windes oft abgeändert werden mufs.

Die Vermischung der Luftmassen, die sich in gleicher Höhe befinden, geschieht schneller, als die der oberen Schichten mit den unteren, weil die freie Luft sich am häufigsten fast horizontal bewegt, wie man es an der Richtung der Wolken sieht. Eben darum ist die so schnelle Variation zwischen dem Kohlensäuregehalt bei Nacht und bei Tage nur wenig oder gar nicht merkbar auf Bergen, dagegen sehr beträchtlich in der Mitte des See's, obgleich die Entfernung zwischen diesem letzten Ort und dem Boden, welcher das Gas aushaucht, gröfser ist, als die Höhe des Berggipfels über der Ebene. Aus demselben Grunde ist zu Genf diese Variation entweder gar nicht da oder wenigstens unbeträchtlich, indem die hohen Häuser die seitwärts vom Lande herkommende Luft auffangen.

Unterschied zwischen dem Kohlensäuregehalt der Luft bei Tage und bei Nacht.

Ingenhoufs, welcher durch Versuche in verschlossenen Gefäfsen entdeckt hat, dafs die grünen Pflanzen im Dunklen Kohlensäure erzeugen, vermuthete in freier Luft bei Nacht eine gröfsere Menge dieses Gases zu finden, als bei Tage; allein er nahm keinen Unterschied gewahr, obgleich er seine Untersuchungen unter den günstigsten Umständen anstellte *).

Die Resultate, welche ich über diesen Gegenstand erhalten habe, finden sich in der folgenden Tafel. Die

*) *Expériences sur les végétaux, Vol. II. p. 64.*

Ausnahmen sind mit einem Sternchen bezeichnet; wo keines Windes gedacht wird, war die Luft ruhig oder nur schwach bewegt †).

Nummer und Datum der Beobachtungen.	Kohlensäure in 10000 Volumentheilen Luft.	
	Mittags.	In der Nacht.
No. 25. u. 28. — 22. Mai 1827	5,4	5,72 Abends 11^h
- 42. u. 43. — 3. Sept. -	5,25	5,62
- 47. u. 48. — 6. Nov. -	4,06	4,54
- 54. u. 55. — 31. Mai 1828	4,50	4,82
- 56. u. 57. — 13. Juni -	4,75	5,40
- 58. u. 59. — 26. Juni -	5,09 *γ	4,85 γ
- 67. u. 68. — 1. Aug. -	4,09	5,69
- 74. u. 77. — 26. Aug. -	4,22	4,76 Abends 8^h
- 74. u. 78. — 26. Aug. -	4,22	4,69 Mitternacht
- 74. u. 79. — 26.u.27.Aug.	4,22	5,74 Morg. 3$^h \frac{3}{4}$
- 82. u. 84. — 14. Sept. 1828	4,22	4,91 Abends 11^h
- 85. u. 88. — 26. Sept. -	4,14	4,93 Ab. 8$^h \frac{1}{2}$
- 85. u. 91. — 26. Sept. -	4,14	4,98 Ab. 11$^h \frac{1}{2}$
- 85. u. 91. — 26.u.27.Spt.	4,14	5,09 Morg. 4^h
- 93. u. 94. — 14. Oct. 1828	3,81 *γ	3,58 * γ Ab. 11^h
- 96. u. 97. — 22. Oct. -	4,20	4,49 Ab. 11^h
- 103. u. 105. — 14. Nov. -	4,16	4,51
- 106. u. 107. — 21. Nov. -	3,91	4,30
- 111. u. 112. — 5. Dec. -	4,06 *	3,92 *
- 114. u. 115. — 22. Dec. -	4,18 *	4,25 *
- 116. u. 117. — 27. Dec. -	4,13 *	4,09 *
- 126. *bis* . — 19. Febr. 1829	3,66 *	3,70 *
- 132. u. 133. — 12. März -	4,25	4,8[illegible]
- 138. u. 140. — 18. April -	4,29 *	3,90 * α
- 144. u. 146. — 10. Mai -	3,54	4,63
- 154. u. 153. — 12.u.11.Juni	3,72	4,41 R.
- 154. u. 155. — 12. Juni 1829	3,72	4,25
- 156. u. 157. — 17. Juni -	3,80	4,30 α Ab. 11^h
- 160. u. 159. — 30.u.29.Juni	4,39 R.	4,67 α R.
- 163. u. 161. — 8.u. 7.Juli	4,35	5,35
- 168. u. 166. — 15.u.14.Juli	4,15 *	4,14 *

†) Die Winde sind in der Tafel durch griechische Buchstaben angedeutet; α bedeutet einen mäſsigen, β einen starken und γ einen sehr starken Wind, R bezeichnet Regen.

Nummer und Datum der Beobachtungen.	Kohlensäure in 10000 Volumentheilen Luft. Mittags.	In der Nacht.
No. 169. u. 171. — 25. Juli 1829	4,44*	4,07*
- 175. u. 173. — 8.u.7.Aug.	3,22	3,87
- 177. u. 178. — 19. Aug. -	3,44	3,94 β
- 179. u. 180. — 22. Aug. -	3,85	4,32
- 184. u. 182. — 5.u.4.Spt.	3,82	4,41
- 186. u. 187. — 15. Sept. 1829	3,95*γ	3,21*
- 192. u. 190. — 30.u.29.Spt.	3,15	3,55
- 195. u. 193. — 2.u.1.Oct.	3,67	4,14
- 197. u. 199. — 13. Oct. 1829	3,54	4,16
- 201. u. 202. — 26. Oct. -	3,76*β	3,77*
- 203. u. 204. — 29. Oct. -	4,04*β	3,29 β
- 205. u. 206. — 2. Nov. -	3,35*	3,38*
- 207. u. 208. — 17. Nov. -	3,40 γ	3,63 γ
- 209. u. 210. — 25. Nov. -	3,43*	3,40*
- 211. u. 212. — 3. Dec. -	3,53	3,70
- 213. u. 214. — 7. Dec. -	3,50	3,73
- 215. u. 216. — 15. Dec. -	3,74*	3,75*
- 217. u. 218. — 18. Dec. -	4,04	3,96*
- 219. u. 220. — 24. Dec. -	3,36	3,77
- 222. u. 223. — 30. Dec. -	3,66	4,02
- 224. u. 225. — 3. Jan. 1830	3,71*	3,76*
Mittelwerthe	3,98	4,32

Nach diesen Beobachtungen enthält im Allgemeinen die Luft in einer offenen Ebene mehr Kohlensäure bei Nacht, als bei Tage. Dieser Unterschied wird im Winter sehr gering; oft verschwindet er dann ganz, und selten findet man ihn unabhängig von den Fehlern des Verfahrens. Einige Resultate zeigen indeſs, daſs er auch in dieser Jahreszeit vorhanden ist, selbst wenn die Erde von einer dicken Schneelage bedeckt wird und die Temperatur mehrere Grade unter dem Gefrierpunkt liegt.

Die meisten meiner nächtlichen Versuche habe ich um 11 Uhr angestellt; allein die in Rede stehende Variation ist im Sommer schon um 8 Uhr Abends sehr deutlich. Das *Maximum* der Kohlensäuremenge innerhalb 24 Stunden findet sich gegen das Ende der Nacht, das

Minimum in der Mitte des Tages. Die gröfste Zunahme in der Nacht stieg auf ein Drittel der am Tage vorhandenen Menge.

Die beträchtlichsten oder schnellsten Veränderungen treten ein zwischen Ende der Nacht und den Frühstunden des Tages, und zwischen vier und acht Uhr Abends; diejenigen, welche zwischen neun Uhr Morgens und drei Uhr Nachmittags stattfinden, können mit den Beobachtungsfehlern zusammenfallen.

Die Verdeckung der Sonne durch Wolken hindert die Beobachtung der nächtlichen Zunahme des Kohlensäuregehaltes nicht; die Zunahme zeigt sich bei schwachem wie bei immerwährendem Regen, und auch, wenn der Boden durch lang anhaltenden Regen ganz mit Wasser getränkt ist; nur ist sie unter diesen Umständen geringer.

Obgleich diese Variation auch ohne Thau stattfindet, so wurden doch die gröfsten Vermehrungen des Kohlensäuregehalts beobachtet, wenn jener sehr reichlich da war, und wenn die Hitze des Tages sehr gegen die Kühle der Nacht abstach.

Eine starke Bewegung in der Luft vermindert diese Variation oder hebt sie ganz auf, wie man aus den Nummern 58. und 59., 93. und 94., 138. und 140., 186. und 187., 201. und 202., 203. und 204. ersehen kann. Diese Wirkung, welche zum Theil von der Vermengung der oberen Schichten mit den unteren abhängen kann, zeigt, dafs die Variation in sehr grofser Höhe nicht existirt.

Der allgemein vorhandene Unterschied zwischen den Kohlensäuremengen bei Tage und bei Nacht erklärt sich leicht dadurch, dafs die Vegetation dieses Gas, welches durch tausend verschiedenartige Agentien und vor Allem durch die Ackererde unaufhörlich gebildet wird, nur bei Lichte zersetzt; und man begreift danach, wie diese Variation durch den Wind und während des Winters abnehmen oder verschwinden mufs. Indefs ist sie auch Ausnahmen unterworfen (14. und 25. Juli 1829, No. 166.

und 171.), welche weder von der Jahreszeit noch von der Bewegung der Luft herrühren, vielmehr die Wirkung einer allgemeinen Ursache seyn müssen, da sie gleichzeitig an entfernten Orten stattgefunden haben. Die Trokkenheit der Luft, die in einem dieser Fälle gröfser war bei Nacht als am Tage, scheint eine gewöhnliche Ursache dieser Regellosigkeiten zu seyn, und sie reicht auch hin, die Vegetationskraft, und folglich auch die in Rede stehende Variation zu schwächen, allein nicht, um sie ganz verschwinden zu machen. Da man sieht, dafs, in diesen Ausnahmen, der Kohlensäuregehalt nicht nur bei Nacht nicht wächst, sondern sogar abnimmt, so mufs man annehmen, dafs eine von der Vegetation unabhängige Wirkung zur Vernichtung dieses Gases beitrage; eine Annahme, zu welcher man auch noch durch den Umstand geführt wird, dafs im Winter die Menge der Kohlensäure oft geringer ist, und dafs auch zuweilen in dieser Jahreszeit, wo doch die Vegetation keine Thätigkeit besitzt, die tägliche Variation sich bemerklich macht. Untersuchen wir, welches Agens hier wirke, und ob es nicht in der Elektricität zu suchen sey, welche die Kohlensäure zersetzt, und hauptsächlich bei trockner Witterung auftritt.

In der Nacht des 2. Nov. 1829, während welcher bei ruhigem Wetter keine Vermehrung der Kohlensäure stattfand, konnte man im Freien den Ballon nicht auf den ihm zur Unterlage dienenden Strohkranz setzen, oder mit der Hand berühren, ohne dafs er nicht lebhafte Funken gab. Diese Erscheinung, die sich mir selbst bei einer trockneren Luft als die damalige noch nicht dargeboten hatte, veranlafste mich, die atmosphärische Elektricität mit dem Elektrometer meines Vaters (*Voyages dans les Alpes*, §. 791.) aufzusuchen. Die Kügelchen dieses Instruments divergirten, in einer Höhe von fünf Fufs, um zwei Linien, was, nach dem Orte und der Stunde der Beobachtung, zwar eine starke Elektricität anzeigt, aber nicht den Einflufs dieses Fluidums auf meine

Untersuchungen nachweist; wenn man aber den bekannten und allgemeinen Gang der atmosphärischen Elektricität mit den Variationen des Kohlensäuregehalts vergleicht, so mufs man nothwendig über die Coincidenz dieser beiden Functionen erstaunen, und annehmen, dafs im Freien die Menge der Kohlensäure im umgekehrten Verhältnifs zu dieser Elektricität stehe, wenn man die Fälle annimmt, wo die Verringerung der Säure sichtlich von deren Absorption durch Wasser abhängt. Zur Rechtfertigung dieser Annahme mag hier das Verhalten der atmosphärischen Elektricität bei heiterem Wetter in Erinnerung gebracht seyn.

1) Die atmosphärische Elektricität ist am Tage stärker als bei Nacht *).
2) Sie ist im Winter schwächer als im Sommer **).
3) Sie ist in Sommernächten weit seltner aufzufinden als in Winternächten ***).
4) Sie ist auf Bergen schwächer als in der Ebene †).
5) Ihre Intensität wird gewöhnlich von heftigen Winden vermindert ††).

Die drei ersten Resultate, welche auf Jahreszeit, auf Tag und Nacht Bezug haben, können zum Theil dem Wasserdampf zugeschrieben werden, welcher, da er im Sommer und bei Nacht in grofser Menge vorhanden ist, die Isolation des Elektrometers zerstört, und denselben nur weniger empfindlich macht für die Elektricität, die sich vielleicht nicht geändert hat. Man mufs indefs erwägen, dafs sich in unseren Laboratorien die Kohlensäure nur

*) Le Monnier, *Mémoires de l'Academie, Année* 1752. — Beccaria, *Elettricita terrestre atmosphaerica*, §. 1087. — De Saussure, *Voyages dans les Alpes*, §. 803.

**) De Saussure, *Voyages, ibid.*

***) Beccaria, §. 1090.

†) De Saussure, *Voyages*, §. 2055.

††) Beccaria, §. 1124. — De Saussure, *Voyages*, §. 801.

durch elektrische Funken zerlegt läfst *), und, dafs diese Wirkung durch die Trockenheit aufserordentlich erhöht wird. Das Funkeln der atmosphärischen Luft ist zwar unmerklich, allein die unwahrnehmbaren Theilchen, welche in ihr schweben, könnten wohl bei Reibung an einander ihrem Volumen proportionale, elektrische Lichteffecte geben, wie sie in trockner Luft durch das Reiben so vieler anderen Körper sichtbar werden.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ergiebt sich, dafs die Einflüsse der Vegetation, der Temperatur und der Feuchtigkeit des Bodens unzulänglich sind zur Erklärung einiger der Schwankungen des Kohlensäuregehalts in freier Luft; dafs diese sich dagegen auf eine genügende Weise erklären lassen, wenn man zu jenen Einflüssen noch den der atmosphärischen Elektricität hinzufügt.

Man hat bis jetzt noch nicht beobachtet, dafs so geringe Schwankungen im Kohlensäuregehalt, wie die vorhergehenden, auf das thierische Leben eingewirkt hätten,

*) Die Resultate dieser Zersetzung sind, wie man weifs, Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas. Ich mufs bei dieser Gelegenheit bemerken, dafs, wenn man einerseits Wasserstoff mit reinem Sauerstoff im Ueberschufs, und andererseits Wasserstoff mit Sauerstoff und kohlensäurefreier Luft verpuffen läfst, sich aus der Differenz der Producte in diesen beiden Operationen ergiebt (denn geruchloses, für rein gehaltenes Wasserstoffgas giebt Kohlensäure bei seiner Verbrennung), dafs 2000 Th. kohlensäurefreier Luft auf diesem Wege durch Verbrennung einen Theil oder genauer 0,94 Th. Kohlensäure liefern. Diefs Resultat, welches auf das Daseyn eines brennbaren kohlenstoffhaltigen Gases in der Luft hindeutet, macht die Existenz von Kohlenoxydgas wahrscheinlicher, als sie vorhin war. Die erwähnten Operationen sind wiederholt und mit Sorgfalt in einem grofsen Maafsstabe angestellt; allein sie erfordern viele Manipulationen und ein zu grofses Detail, als dafs ich sie hier beschreiben könnte. Die atmosphärische Eudiometrie kann nur dann von Nutzen seyn, wenn man sie auf minutiöse Beobachtungen gründet; für jetzt ist diese Wissenschaft noch erst zu schaffen.

und man könnte daher glauben, daſs sie unsere Aufmerksamkeit nicht verdienten. Wenn man indeſs erwägt, daſs sie die Meteorologie mit einer neuen Quelle zu Beobachtungen bereichern, und daſs sie das Fortschreiten der Vermengung der atmosphärischen Schichten kennen lernen; wenn man bedenkt, daſs die Kohlensäure eins der hauptsächlichsten Nahrungsmittel für die Pflanzen ist, und daſs ihre mehr oder weniger beträchtliche Abnahme bei Tage zum Theil von der Ernährung dieser herrühren kann; wenn man sich erinnert, daſs der Kohlensäuregehalt in Beziehung steht zur Natur und zum Feuchtigkeitszustand des Bodens, folglich auch zur Gesundigkeit des Klima's; wenn man endlich berücksichtigt, daſs diese Beobachtungen für jetzt die einzigen sind, welche ein Schwanken in der Zusammensetzung der Atmosphäre (vom Wasserdampf abgesehen) nachweisen, und daſs dieses Schwanken im Allgemeinen Regelmäſsigkeit zeigt, so wird man ihnen wohl eine Wichtigkeit beilegen, die sich bei weitem nicht voraussehen lieſs.

Rückblick.

Die Ab- und Zunahme, welche ich im Kohlensäuregehalt der Luft auf offenem Felde beobachtet habe, rühren hauptsächlich von zwei Ursachen her:

1) Von den Veränderungen des Bodens; Benetzung desselben vermindert die Kohlensäure, Austrocknung desselben vermehrt sie.

2) Von der entgegengesetzten Wirkung der Nacht oder Dunkelheit und des Tags oder Lichts; erstere vergröſsert, letztere verringert den Kohlensäuregehalt.

Die oberen Schichten der Atmosphäre enthalten mehr Kohlensäure als die unteren.

Die Schwankung des Kohlensäuregehalts zwischen Nacht und Tag ist wenig oder gar nicht merklich in den oberen Schichten; stärkeren Antheil scheinen diese an der

we-

weniger plötzlichen Variation zu nehmen, welche bei allgemeiner Benetzung des Bodens in den unteren Schichten stattfindet.

Die Schwankung zwischen Tag und Nacht tritt in den Strafsen von Genf wenig hervor; allein auf dem benachbarten See, wo die Seitenströmungen der Luft vom Lande her kein Hindernifs finden, ist sie beträchtlich.

Ein heftiger Wind vermehrt bei Tage gewöhnlich den Kohlensäuregehalt in den unteren Schichten der Atmosphäre, und vernichtet hier, ganz oder theilweis, die Vermehrung dieses Gehalts, welche sonst bei ruhigem Wetter während der Nacht stattfindet.

VI. *Ueber die Bereitung des doppelt-kohlensauren Natrons.*

Die vielfache Anwendung, welche das doppelt-kohlensaure Natron heut zu Tage in der Heilkunde findet, hat im vorigen Jahre zwei Chemikern, Hrn. Creutzburg in Nürnberg und Hrn. F. R. Smith in den vereinigten Staaten, Anlafs gegeben, verbesserte Methoden zur Bereitung dieses Salzes bekannt zu machen. Nach der Vorschrift des Ersteren leitet man die Kohlensäure, so feucht wie man sie ohne Austrocknung mittelst verdünnter Säuren aus kohlensaurem Kalk bekommt, in trocknes einfach-kohlensaures Natron, bis dieses zu schwitzen anfängt, und kleine Wassertropfen an den Wänden des Glases erscheinen *). Nach dem Letzteren hat man das Natronsalz zwar auch in Substanz, aber ungetrocknet anzuwenden, die Einwirkung der Kohlensäure auf dasselbe jedoch durch äufseren Druck zu verstärken **).

*) Kastner's Archiv (1829), Bd. XVI. S. 224.

**) *Journ. de Pharmacie*, *Mars* 1830, wo Hrn. Smith's Aufsatz

Beide Methoden sind der älteren, nach welcher man das kohlensaure Natron in Wasser gelöst mit Kohlensäure sättigt, unstreitig vorzuziehen, und sie verdienen daher mit Recht die Aufmerksamkeit, welche ihnen die Chemiker geschenkt haben. Indefs können sie weder auf Neuheit, noch auf Vollkommenheit Anspruch machen; denn seit länger als einem Decennium ist durch Hrn. Berzelius eine Vorschrift zur Bereitung des Bicarbonats in die *Pharmacopoea Suecica* *) eingeführt worden, welche dem Principe nach völlig mit den oben genannten übereinkommt; und noch das vor ihnen voraus hat, dafs bei dem mit Kohlensäure zu sättigenden Natronsalz auf den Wassergehalt des Bicarbonats gehörig Rücksicht genommen ist. Da diefs Verfahren, wunderbar genug, dem gröfsten Theil des chemischen Publicums ganz unbekannt geblieben zu seyn scheint, so ist es gewifs nicht überflüssig, dasselbe hier mitzutheilen, was wohl am Zweckmäfsigsten mit den eignen Worten der genannten Pharmacopoe geschieht.

Carbonas Natricum.

Subcarbonatis Natrici Crystallisati pars una cum

auszugsweise aus dem *Journ. of the Philadelphia College of Pharmacy* mitgetheilt wird. Der Uebersetzer, Hr. P. F. G. Boullay, bestätigt dabei durch eigene Erfahrung die Vortheilhaftigkeit des von Hrn. Smith angegebenen Verfahrens, so wie auch die von Diesem gemachte Bemerkung, dafs der gröfste Theil des von englischen Fabrikanten als Bicarbonat in den Handel gebrachten Natronsalzes, welches, weil es einzelne nette Krystalle darstellt, dem französischen, als krystallinische Masse erscheinenden, gewöhnlich vorgezogen wird, nur ein Sesquicarbonat sey. Beide Umstände haben Hrn. Boullay veranlafst, sich, in seiner Fabrik von käuflichen Mineralwässern zu Gros-Caillou, wieder mit der Bereitung des Bicarbonats zu befassen, die er wegen der Wohlfeilheit des englischen Salzes bisher aufgegeben hatte.

*) Diese Pharmacopoe ist im J. 1817 abgefafst, und auch 1821 in dem bei Fleischer in Leipzig herausgekommenen *Codex medicamentarius europaeus* erschienen.

ejusdem Salis, fatiscendo in pulverem redacti, partibus tribus

terendo intime commiscetur et, in vase idoneo,

Acido carbonico

perfecte saturatur.

Sal siccum, Aquae pluviae frigidae pari pondere superfunditur; post horas duodecim, aqua defusa, sal remanens siccatur.

Aqua haec paullum Subcarbonatis Natrici continet, quod, illa exspirata, iterum obtineri potest.

Diese Vorschrift kommt offenbar darauf zurück, das Kohlensäuregas auf ein Gemenge von 9 Atomen wasserfreien kohlensauren Natrons ($9\dot{N}a\ddot{C}=6006{,}006$) und 1 At. wasserhaltigen ($\dot{N}a\ddot{C}+10\dot{H}=1792{,}134$) wirken zu lassen, weil ein solches Gemenge genau den Wassergehalt des doppelt-kohlensauren Natrons ($10\dot{N}a\ddot{C}^2+10\dot{H}$) einschliefst *).

Was das Gefäfs zur Bereitung des Bicarbonats betrifft, so wendet man dazu in Schweden einen vom Baron Gädda erfundenen, sehr zweckmäfsigen Apparat an, von dem man auf Taf. III. Fig. 3. eine Abbildung findet, entlehnt, nebst der folgenden Beschreibung aus dem *Lär-*

*) Das Bicarbonat, in welchem ältere Analysen einen Wassergehalt von 2 Prop. angeben, enthält nämlich nach Berzelius nur 1 Prop. Wasser. Auch verdient wohl noch bemerkt zu werden, dafs, nach Gay-Lussac's Versuchen, unter den Natronsalzen nur das schwefelsaure seinen Wassergehalt beim Verwittern in gewöhnlicher Temperatur ganz verliert; dafs dagegen das phosphorsaure und kohlensaure von den 12 Proportionen Wasser, die sie enthalten, je nach dem Feuchtigkeitszustande der Luft, nur etwa 5 oder 6 abgeben, und also in gewöhnlicher Temperatur niemals wasserfrei erhalten werden. (*Ann. de chim. et de phys. T. XXXVI. p.* 335.) Nach diesen Erfahrungen hätte man demnach zur Bereitung des Bicarbonats, wenn man die obigen Verhältnisse beibehalten will, ein in der Wärme fatiscirtes Salz anzuwenden.

bok i Kemien von Berzelius, Th. III. (Stockholm 1818)*).
A ist ein Cylinder von verzinntem Eisenblech, der unten am Boden mit einer Dille *B* und oben mit einem locker schliefsenden Deckel *C* versehen ist. Die Dille *B* dient zur Aufnahme der Gasentwicklungsröhre, und mufs so eingerichtet seyn, dafs man sie nöthigenfalls mit einem Kork verschliefsen kann. Der Deckel *C* hat in der Mitte ebenfalls eine Dille, über welche eine ausgedrückte Blase *D* festgebunden wird. Zur Aufnahme des genannten Natronsalzes dient eine Anzahl von Sieben, bestehend aus Eisenringen, über welche Leinwand ausgespannt ist. Diese Siebe werden, nachdem sie mit einer Lage von Natron bedeckt sind, in einem Gestelle *E* auf einander gesetzt und mit demselben in den Cylinder *A* gebracht, den man nun durch den Deckel *C* verschliefst und daselbst mit Mehlkleister luftdicht verklebt. Wenn nun Kohlensäure durch die Oeffnung *B* in den Apparat geleitet wird, schwillt die Blase *D* auf, und dient dazu, den Arbeiter auf den Gang des Prozesses aufmerksam zu machen, der, wenn sie zusammenfällt, allemal eine neue Portion Gas hineintreten lassen mufs, so lange, bis Nichts mehr absorbirt wird. — Wo man indefs Gelegenheit hat, das Bicarbonat in Brennereien zu bereiten, bedarf man dieses Apparates nicht, der übrigens, wie man sieht, sich auch leicht zur Anwendung eines verstärkten Drucks einrichten liefse. *P.*

*) Die Abtheilung, in welcher sich die Beschreibung dieses Apparates befindet, ist aus mehreren Gründen nicht in die deutsche Uebersetzung aufgenommen worden.

VII. *Ueber die Granitformation im östlichen Theil des Königreichs Sachsen; aus zwei Schreiben des Hrn. Professor Naumann an den Herausgeber.*

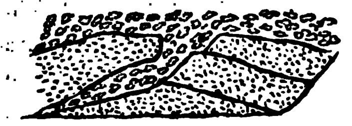
I.

Teplitz, 6. Sept. 1830.

— Ew. Wohlgeboren wollen mir gütigst erlauben, Ihnen vorläufig einige Beobachtungen mitzutheilen, welche ich über den Granit des Elbthales zwischen Meifsen und Schandau anzustellen Gelegenheit hatte, und welche die, aus den bekannten Erfahrungen von Weinböhla und Hohenstein gefolgerten Schlüsse über die Entstehung dieses Granites zu bestätigen scheinen.

Eine genaue Untersuchung der Kalkbrüche von Weinböhla lehrt, dafs sich die unter 12° bis 20° dem Granite zufallenden Plänerschichten zuletzt an einer steil abfallenden Begränzungsfläche des ersteren *abstofsen*, während sie zugleich von einer überhängenden Fortsetzung desselben überlagert sind. Bei Oberau läfst sich diese Ueberlagerung des Pläners fast ganz in ähnlicher Weise an einem tiefen Hohlwege beobachten. Allein schon bei Zscheila und Niederfehre findet das umgekehrte Verhältnifs, nämlich die bestimmteste Auflagerung von horizontalen Plänerschichten auf Granit statt. Der Nexus zwischen beiden Gesteinen ist jedoch durch mehrere Verflechtungen von Kalkstein und Granit angedeutet, die sich an beiden Orten beobachten lassen; unregelmäfsige Partieen und Adern eines harten Kalksteins voll grüner Körner, und mit den Versteinerungen des Pläners, finden sich hier und da in den festen Granit eingeknetet, ganz so wie bei Teplitz in den Porphyr. — Ein besonders interessanter Punkt ist die Schlucht von Niederwarta am linken Elbufer; im Dorfe selbst horizontaler Pläner; kaum

¼ Stunde aufwärts heben sich die Schichten und zeigen 25° bis 30°, hundert Schritt weiter 70° bis 80° Fallen, verbunden mit auffallenden Zertrümmerungen; dicht dahinter steht der Granit an, in hohen steilen Bergen über das vorliegende Plänerterrain aufragend. — Die Pläner und Quadersandsteine sind jedoch auch, wie schon bei Meifsen, so auch weiterhin in grofsen Zügen ohne besondere Störung dem Granite aufgelagert. Der Plauensche Grund läfst unter andern die Verhältnisse dieser Auflagerung etwas genauer erkennen. In der, von dem ehemaligen Grassischen Pavillon aufsteigenden Schlucht sieht man horizontale Pläner- und Sandstein-Schichten auf Syenit liegen; zwischen beiden eine Art Conglomerat, gebildet durch Syenitklumpen, zwischen denen sich Sand- und Kalkstein-Masse hinzieht. Bei Coschitz findet sich sogar dasselbe Conglomerat *zwischen* Sandstein und sandigem Pläner; aber auch dicht dabei eine zerborstene Sandsteinschicht, zwischen deren Trümmer es sich nach dem Syenite hinabzieht, der einige Fufs tiefer anstehend zu finden ist. Einknetungen von Kalkstein in festen Syenit sind übrigens bei der ersten Mühle über den Hegereiter, so wie bei Töltschen, recht schön zu beobachten.



Die nördliche Sandsteingränze in der sächsischen Schweitz bietet gleichfalls manche interessante Erscheinung dar. Bekannt sind die Verhältnisse bei Hohnstein; der dortige Kalkstein dürfte, seines fremdartigen Ansehens ungeachtet, doch nur Pläner seyn, der zufällig sehr reich an Ammoniten ist, dergleichen sich auch bei Strehla, Teplitz, besonders aber häufig bei Weinböhla, und ja sonst auch in der Kreide finden. Der Granit liegt über den ihm zufallenden Schichten des Kalk- und Sandsteines, und die Auflagerung ist hier in sehr grofsem Maafsstabe zu sehen, von der Tiefe des Polenzthales bis zur

Höhe der Stadt; fast ganz so, wie es Klipstein dargestellt hat. — In der Nähe von Rathewalde beobachtete ich am Fufse des steilen Huttenberges zertrümmerte Sandsteinschichten von 50 und mehr Grad Fallen; derselbe Sandstein läfst sich in Blöcken bis zur halben Höhe des Berges verfolgen; dann ragt der Granit auf bis zum Gipfel. — In den Dittersbacher Sandsteinbrüchen fällt der Sandstein etwa 15°; der Berg selbst bildet einen der höchsten Punkte, und fällt nach dem in der Tiefe liegenden Granit hin ziemlich steil ab, an seinem Fufse sieht man denselben Sandstein, nahe vor dem Granite, unter 30° einschiefsen. — Im Lichtenhainer und Ottendorfer Grunde ist ganz in der Tiefe die Gränze von Granit und Sandstein ziemlich gut entblöfst, 20 Schritte von dem Granite liegt der Sandstein noch horizontal. Je näher dem Granite, um so mehr heben sich die Schichten, oder vielmehr die Schichtentrümmer; denn gleichzeitig mit dem zunehmenden Fallen ist eine Zertrümmerung des Sandsteins zu beobachten, dessen Fragmente zuletzt 60° vom Granite wegfallen. Diese und andere Phänomene scheinen in der That der Ansicht nicht ungünstig, dafs der Granit des Elbthales *nach* der Bildung des Grünsandes und der Kreide *emporgestiegen*, und sich noch *während* seines Emporsteigens in einem *zähflüssigen Zustande* befand, weil sich ohne eine solche Nachgiebigkeit seiner Masse weder die Ueberlagerung des Kalkes und Sandsteines bei Weinböhla, Oberau und Hohenstein, noch die Verflechtungen der Granitsubstanz mit Adern und Partieen von Kalkstein erklären lassen.

II.

— Ich war schon einmal so frei, Sie mit einem Briefe zu behelligen, in welchem ich Ihnen mehrere Thatsachen mittheilte, welche mir für die geologische Beurtheilung der im östlichen Theile des Königreiches Sach-

sen verbreiteten Granitformation einiges Interesse zu haben schienen. Erlauben Sie mir jetzt, jenen Thatsachen noch einige Resultate beizufügen, welche sich an eine, bereits vom Prof. Hoffmann bekannt gemachte Beobachtung anschliefsen, und, mit ihr vereint, zur Berichtigung einer seit 20 Jahren fast allgemein adoptirten Ansicht beitragen dürften.

Gegen v. Raumer's Angabe einer immer gleichförmigen Auflagerung des Dohnaer Granites auf die Schiefer hat uns Hoffmann die wichtige Thatsache kennen gelehrt, dafs im Müglitzthale der Granit den dasigen senkrechten Schieferschichten theils angelagert ist, theils selbige durchschneidet und unterteuft *). Diese Beobachtung veranlafste mich zu einer etwas genaueren Untersuchung der Granitgränze in ihrer, etwa eine Meile langen Erstreckung von Ottendorf bis Röhrsdorf. Die Resultate dieser Untersuchung sind wesentlich folgende:

1) Die Schiefer haben längs der angegebenen Granitgränze durchaus kein bestimmtes nordöstliches Einschiefsen, sondern, bei verschiedenem Streichen, jedenfalls eine *senkrechte* oder doch *beinahe senkrechte* Stellung.

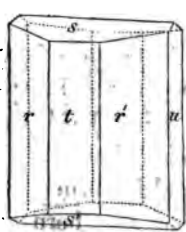
2) Die senkrechten oder sehr steilen Schieferschichten streichen der Granitgränze *nicht parallel*, sondern *schneiden* selbige in der angegebenen Erstreckung fast durchgängig unter Winkeln von 45 und mehreren Graden. Dieses Verhältnifs ist ganz besonders ausgezeichnet im Müglitzthale längs einer Linie von Kottewitz nach Bloschwitz zu beobachten.

3) Der Granit ist daher auch den Schiefern *durchaus nicht gleichförmig angelagert*, sondern vielmehr unregelmäfsig abweichend aufgelagert, indem die Schiefer in einer ganz regellos zerrissenen, nach dem Granit zu steil treppenförmig abfallenden Fläche endigen, über welcher sich der letztere ausbreitet. Dieses Verhältnifs ist sowohl im Müglitzthale, als auch im Pahregrunde zu beobachten.

*) Dies. Ann. Bd. 92. S. 535. *P.*

VIII. *Ueber die Krystallform des Columbins.*

Die Krystalle des Columbins gehören zum 1 und 1 axigen Krystallisationssystem, und bilden geschobene 4 seitige verticale Prismen *r*, die an den Enden mit einem horizontalen Prisma *s* begränzt sind, das den längeren Diagonalen des rechtwinkligen Querschnitts des verticalen Prisma's parallel geht. Die stumpfen und scharfen Seitenkanten des verticalen Prisma's sind durch die Flächen *t* und *u* grad abgestumpft. Auch finden sich noch die Flächen eines andern verticalen Prisma's als schmale Abstumpfungsflächen der Kanten zwischen *r* und *u*, die indefs an den untersuchten Krystallen zu klein waren, um bestimmt werden zu können.



Die Neigung der Flächen

r	gegen	*r'*	beträgt	125° 30'
r	-	*t*	-	152 45
r'	-	*u*	-	117 15
s	-	*s'*	-	167 19
s	-	*t*	-	123 39½
s	-	*r*	-	119 31.

Die Flächen der Krystalle sind glatt und glänzend, und ihre Neigungen gegen einander gut zu messen. Die Krystalle sind aufserdem weifs und durchsichtig, der Bruch ist muschlig; Spaltungsflächen habe ich nicht bemerkt.

Ich verdanke die Krystalle Hrn. Wittstock, der sie entdeckt und ihr chemisches Verhalten in diesem Bande der Annalen, S. 298., beschrieben hat.

Gustav Rose.

IX. *Beobachtungen über die Lichtentwicklung beim Zusammendrücken der Luft und des Sauerstoffgases; von Hrn. Thénard.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 181.)

Hr. Dessaignes, dem man zahlreiche Untersuchungen über die beim Zusammendrücken der Körper stattfindenden Erscheinungen verdankt, machte im Jahre 1811 bekannt *), dafs alle Körper, selbst die Gase, bei starker und plötzlicher Zusammendrückung leuchtend würden.

Zu andern Resultaten gelangte einige Zeit hernach Hr. Saissy, in Lyon, als er Hrn. Dessaignes's Versuche mit gasigen Körpern wiederholte. Beim Zusammendrücken derselben in einem pneumatischen Feuerzeuge sah er zwar, wie dieser geschickte Physiker, dafs Sauerstoffgas, Luft und Chlorgas leuchtend wurden; allein alle übrigen Gase blieben, selbst in dickster Finsternifs, lichtlos bei einem heftigen Stofse.

Ich habe das Journal nicht auffinden können, worin Hrn. Saissy's Versuche niedergelegt sind; indefs erinnere ich mich sehr wohl, dafs seine Resultate in dem Laboratorium von Berthollet, in Gegenwart aller Mitglieder der Societé d'Arcueil, beim Sauerstoff, bei der Luft, beim Wasserstoff, beim Stickstoff und bei der Kohlensäure mehrmals bestätigt worden sind. Sauerstoffgas entwickelte ein ziemlich lebhaftes Licht, Luft ein weniger merkliches; aber weder Stickstoff, noch Wasserstoffgas, noch Kohlensäure gaben den geringsten Lichtschein.

Diese Resultate wurden für sehr merkwürdig und im hohen Grade interessant gehalten; man glaubte, dafs sie einer besonderen Eigenschaft der Gase beizumessen seyen. Seitdem wurden diese Versuche als etwas aufser-

*) *Journ. de Physique, T. LXXIII. p.* 41.

ordentliches in den Vorlesungen gezeigt, in den Lehrbüchern beschrieben, und selbst von Berzelius in das seinige aufgenommen. Es war daher von Nutzen, die Ursache dieser Erscheinungen genau aufzusuchen.

Zunächst überzeugte ich mich aufs Neue, dafs das Leuchten im Dunkeln bei der Zusammendrückung wirklich nur dem Sauerstoff, der Luft und dem Chlor eigen sey. Als ich darauf erwog, dafs man sich zum Comprimiren der Gase in Röhren gewöhnlich lederner Stempel bedient, die mit einem vom Wasser nur schwer benetzt werdenden Fette getränkt sind, dachte ich, dafs das entwickelte Licht nur von plötzlicher Erzeugung von etwas Wasser oder Chlorwasserstoffsäure herrühre.

Dem zufolge liefs ich Stempel von Filz verfertigen, welche leicht vom Wasser benetzt werden, oder auch setzte ich auf den Lederstempel einen kleinen Metallcylinder, so dafs alle unmittelbare Berührung zwischen dem Leder und dem Gase aufgehoben wurden. Zuweilen nahm ich einen Stempel, der unten aus Leder, in der Mitte aus Filz, und oben, aber nur in geringer Ausdehnung, aus Messing bestand.

Die Röhren, welche ich anwandte, waren lang, sorgfältig kalibrirt, und oben durch einen wohl eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen *). Die Compression wurde, wie bei den gewöhnlichen Feuerzeugen, mit freier Hand und an einem möglichst dunklen Ort bewerkstelligt; sie war sehr stark und plötzlich. Hatte man, unter diesen Umständen, den Filz oder den Metallcylinder mit Wasser benetzt und die Glasröhre mit Kali gereinigt, so fand

*) Gesammtlänge des Cylinders 32 Centimeter; Länge des Glasstöpsels 4,5 Centimet., also Länge des leeren Cylinders 27,5 Centimeter. Sein innerer Durchmesser 1,32 Centimeter. Länge des Stempels 6 Centimeter. Der Stempel bestand aus: 1) einem untern Theil von Leder =2,45 Centimeter; 2) einem mittleren von Filz =2,45 Centimet., und 3) einem obern von Messing =0,9 Centimeter. Unten am Stempel war wie gewöhnlich eine kleine Garnitur und zwar auch von Kupfer. Lauf des Stempels =26,3 Centim.

niemals eine Lichtentwicklung statt; dagegen zeigte sich fast immer ein schwacher Schein, sobald der Filz nicht gut benetzt oder die Röhre schlecht gereinigt worden war.

Es war natürlich, diese Resultate mit den andern Erscheinungen der Zusammendrückung, z. B. der Entzündung von Feuerschwamm, Holz, Papier u. s. w , zu vergleichen. Es wurde daher oben auf dem Stempel, welcher sich in einen Cylinder von angefeuchtetem Filz oder von Messing endigte, ein Stück Papier angebracht. Diefs fing im Sauerstoffgas augenblicklich Feuer und verbrannte mit sehr lebhaftem Glanze. Mit Oel getränkt, brannte es noch leichter. Alle weifsen recht trocknen Holzsorten, und selbst das sehr harte Buchsbaumholz, entzündeten sich mit Lebhaftigkeit. Bei einem Versuche, wo der Cylinder mit einer Scheibe Buchsbaumholz bedeckt war, entzündete sich diese am Rande, obgleich kein anderer Körper da war, der die Entzündung hätte bedingen können. Einen sehr feinen Eisendraht zu verbrennen, versuchte ich jedoch vergebens.

Ich stellte auch ähnliche Versuche mit Chlor an, und beobachtete, dafs Papier, wenn es nur sehr wenig mit Oel getränkt war, glühend wurde, und dafs sich Chlorwasserstoffsäure dabei bildete. Nur gelingt es mit dem Papier nicht, eben so wenig wie mit dem Holze, wenn die Wirkung zu schwach oder zu langsam ist.

Ich versuchte hierauf, bei welcher Temperatur das Holz, unter verschiedenem Drucke, im Sauerstoffgas Feuer fangen möge. Ohne Zweifel war die Wärme die Hauptursache der Entzündung, allein der Druck konnte auch einen grofsen Einflufs hiebei ausüben. Es würde sogar in dieser Beziehung eine Reihe sehr wichtiger Versuche anzustellen seyn, was ich mir auch vorgenommen habe.

Ich fand, dafs es, unter dem atmosphärischen Druck, unmöglich sey, Tannenholz bei 350° C. im Sauerstoffgas zu entzünden; es färbte sich blofs dunkelbraun; allein,

unter dem Druck von 260 Centimet. fing es bei 252° C Feuer. Ich arbeitete mit einer kleinen gebogenen Glasglocke, die ich über Quecksilber mit Sauerstoffgas füllte. Der gebogene Theil, welcher das Holz enthielt, war in ein Quecksilberbad getaucht, das auf einem Ofen stand, und, wie man es sich leicht wird vorstellen, verband ich die Glocke mit einer sehr langen aufrecht gestellten Glasröhre vermittelst einer sehr starken und gut ausgewählten Kautschuckröhre, die an die Glocke und Röhre fest gebunden war. Der Druck wurde durch Einschütten von Quecksilber in die senkrechte Röhre erhalten, die Temperatur durch Erhitzen des Quecksilbades. Die lange Röhre würde man ohne Zweifel mit Vortheil durch eine kleine Compressionsmaschine ersetzen können, auch wäre es gut, für die Kautschuckröhre irgend einen Stellvertreter zu nehmen, da sie oft zerreifst.

Wie dem auch sey, soviel ist gewifs, dafs Tannenholz sich in Sauerstoffgas unter dem Druck von 260 Centimetern höchstens bei der Temperatur von 252° C. entzünden kann; ich sage höchstens, denn das Holz berührte das Glas nur in einigen Punkten, und das Gas besafs, wegen der Strömungen, die sich von den unteren in Quecksilber getauchten Theilen der Glocke zu der oberen in der Luft befindlichen Krümmung erheben mufsten, sicherlich nicht die Temperatur des Quecksilberbades. Auch bemerkt man, je nachdem die Glocke mehr oder weniger tief in das Quecksilber getaucht ist, und je nachdem das Holz mehr oder weniger in unmittelbarer Berührung mit dem Glase steht, dafs die Entzündung bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Drukken eintritt.

Um die Reihe der Versuche, welche ich mir vorgesetzt hatte, zu vervollständigen, blieb mir noch zu wissen übrig, ob Gase, wie Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff, durch eine starke und rasche Compression eine

solche Temperatur annehmen, daſs sich Holz in ihnen entzünden würde, wenn sie sich, wie der Sauerstoff, mit dessen Bestandtheilen verbinden könnten.

Zu dem Ende bediente ich mich des knallsauren Quecksilbers, welches bei 145° C. explodirt. Ich brachte eine sehr kleine Dosis desselben auf den Stempel, füllte die Röhre mit Kohlensäure; und richtete es so ein, daſs der Stempel in die Röhre gebracht werden konnte, ohne daſs Luft eintrat.

Das Knallpulver detonirte bei Compression des Gases plötzlich mit Lichtentwicklung. Dann vermischte ich es mit Sand in verschiedenen Verhältnissen, um Gemenge zu erhalten, die immer höhere und höhere Temperatur ertragen konnten. Diejenigen Gemenge, welche, auf Quecksilber erhitzt, bei 175°, 190° und 205° C. verpufften, verpufften auch eben so in dem mit Kohlensäure gefüllten Apparat, wenn man eine Compression ausübte. Dasselbe fand statt, wenn man die Kohlensäure durch Stickgas oder Wasserstoffgas ersetzte.

Ueber 205° hinaus konnte ich keine Versuche mit Gemengen von Knallsalz und Sand mehr machen, weil dann die Zersetzung des Pulvers, wegen der groſsen Beimengung von Sand, nicht mehr mit Lichtentwicklung geschah, und die Erscheinungen schwierig wahrzunehmen waren. Ich vermuthe indeſs, daſs die Gemenge, welche sich erst bei 225° C. und darüber entzünden, auch in Wasserstoff, Kohlensäure und Stickgas Feuer fangen, wenn man diese Gase unter den von mir angegebenen Umständen einem starken Druck aussetzt.

Da nun die Holzsorten sich bei 252° C. und einem Druck von 260 Centimeter im Sauerstoffgas entzünden, so müssen sie offenbar auch in Sauerstoffgas Feuer fangen, wenn man dieses bei gewöhnlicher Temperatur stark comprimirt.

Wie man gesehen, wurde die Temperatur, bei welcher die Knallpulver sich zersetzten, dadurch bestimmt,

dafs ich dieselben auf mehr oder weniger erhitztes Quecksilber legte; auch hat man gesehen, dafs diese Pulver verpufften, im Moment als die Gase comprimirt, mithin plötzlich auf wenigstens eine Temperatur von 205° gebracht wurden.

Es war interessant, die Versuche mit denselben Pulvern in denselben Gasen unter dem gewöhnlichen Drucke zu wiederholen. Ich leitete daher einen Strom von Kohlensäuregas durch eine Glasröhre, gab ihm verschiedene Temperaturen, und brachte mehrere Knallpulvergemenge hinein, doch so, dafs sie nirgends die Röhre berührten. Alle erforderten hier zur augenblicklichen Entflammung eine weit höhere Temperatur, als auf dem Quecksilber. Die Gase müssen sich demnach bei der Compression weit über 205° C. erhitzen, um so mehr, als der Druck, den sie auf die Pulver ausüben, diesen ohne Zweifel Stabilität verleiht, und ein Theil der Wärme nothwendig fortgeführt wird, wie rasch auch der Versuch angestellt werden mag.

Die Hauptresultate aus diesen Versuchen sind demnach:

1) Kein Gas wird, bei Zusammendrückung in einem pneumatischen Feuerzeuge, aus sich selbst leuchtend.

2) Ein Gas, welches in einem Glasrohre aus freier Hand möglichst stark zusammengedrückt wird, gelangt auf eine weit über 205° C. liegende Temperatur. Knallpulver, welche sich erst bei 205° zersetzen, verpuffen plötzlich in Stickgas, Wasserstoffgas und Kohlensäuregas, bei starker und rascher Zusammendrückung.

3) Papier und Holz entzünden sich im stark comprimirt werdenden Sauerstoffgas, eben so ein mit Oel getränktes Papier in Chlorgas.

4) Es ist wohl nicht nöthig hinzuzufügen, dafs die Gase sich noch weit wehr erhitzen würden, wenn man sie noch viel stärker und plötzlicher zusammendrückt, als ich es gethan. Allein werden sie alsdann leuchtend?

Alles läfst glauben, dafs diefs nur bei einem sehr hohen Wärmegrad stattfinden würde.

X. *Vom Daseyn des Kupfers in Pflanzen und im Blut; von Hrn. Sarzeau.*

Bei Verfolgung der im J. 1817 vom Dr. Meifsner gemachten Entdeckung eines Kupfergehalts in mehreren Pflanzen, hat Hr. S. folgende Resultate erhalten. Ein Kilogramm

Graue Chinarinde	enthält	5	Milligrm.	Kupfer
Grüner Martinique-Kaffee	-	8	-	-
Goldgelber Bourbon-Kaffee	-	8	-	-
Kaffemark	-	8	-	-
Färberröthe	-	5	-	-
Weizen	-	4,7	-	-
Mehl	-	0,7	-	-
Kartoffel-Stärkmehl	-	0,0	-	-
Blut (im gewöhnl. Zustand)	-	1,0	-	höchstens

Hr. S. behandelte die Asche von wenigstens 500 Grm. dieser Substanzen mit Salpetersäure, sättigte die Lösung mit Ammoniak in Ueberschufs, und setzte erst Kaliumeisencyanür und dann eine schwache Säure in geringem Ueberschufs hinzu, wodurch nach 24 Stunden ein Niederschlag entstand, den er decantirte, mit Wasser im Platintiegel kochte und nach dem Erkalten, wo er sich gesetzt hatte, wieder decantirte und glühte. Den Rückstand kochte er mit verdünnter Schwefelsäure (?), übersättigte die Flüssigkeit mit Ammoniak, schied die Beimengungen durch's Filter ab, säuerte sie mit Schwefelsäure an, und steckte ein blankes Eisen hinein. Kaliumeisencyanür giebt, nach Hrn. S., noch 1 Milligrm. Kupfer in 1 Kilogrm. Wasser an; soll aber ein Niederschlag entstehen, mufs die Flüssigkeit eingedampft werden (*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 334.).

9 10 11 12 1 2

Mitternacht

...gnetnadel am 19 ...

Westen

...er 1829

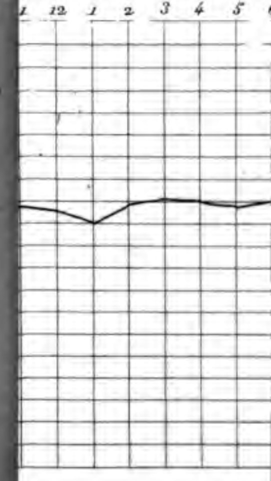
Osten

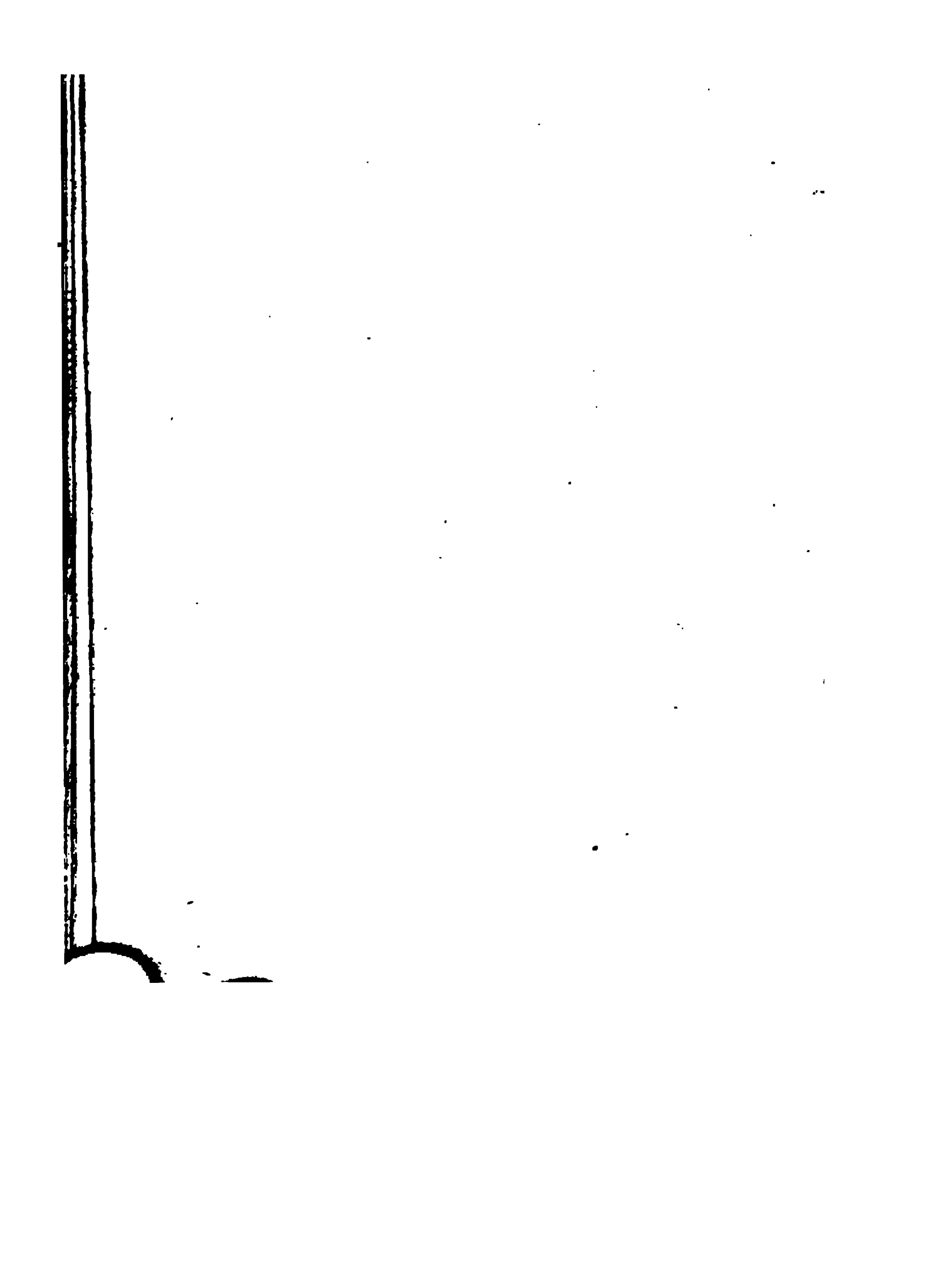


8 9 10 11 12 1

Mitternacht

...d einer in Petersburg beo...





ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN
VON
J. C. POGGENDORFF.

BAND XIX. STÜCK 4.
DER GANZEN FOLGE FÜNFUNDNEUNZIGSTEN BANDES VIERTES STÜCK.

1830. *No.* 8.

NEBST EINER KUPFERTAFEL.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

I n h a l t.

Seite

Von diesen der Physik und Chemie gewidmeten Annalen, welche mit den von dem verewigten Gren und Gilbert herausgegebenen Zeitschriften eine seit 1790 bestehende ununterbrochene Reihenfolge bilden, erscheinen im Laufe des Jahres zwölf Hefte von der Stärke und Einrichtung des gegenwärtigen.

Der Preis für den ganzen Jahrgang von zwölf Heften oder drei Bänden ist auf 9 Rthlr. 8 gGr. festgesetzt.

Beiträge für die Annalen bittet man entweder an die Verlagshandlung (Joh. Ambros. Barth) in Leipzig oder an den Herausgeber in Berlin zu addressiren.

ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, ACHTES STÜCK.

I. *Der See bei Salzungen und Einiges von Erderschütterungen in Thüringen;*
von K. E. A. von Hoff.

(Hierzu Taf. IV.).

Nachrichten von gewissen Bewegungen, die man an einem See bei der kleinen Stadt *Salzungen,* zuweilen gleichzeitig mit Erderschütterungen entfernter Gegenden, wahrgenommen haben will, veranlafsten mich vor einiger Zeit, nähere Aufklärung über diese Erscheinungen zu suchen. Was ich darüber auf möglichst sicherem Wege habe erfahren können, ist zwar nicht viel, doch vielleicht nicht ohne alles Interesse. Daher nehme ich keinen Anstand, solches hier mitzutheilen, und einige eigene Wahrnehmungen über die äufsere Beschaffenheit des See's hinzuzuthun. Diese letzteren sind das Ergebnifs einer Besichtigung des See's, die ich in den letzten Tagen des verflossenen Maimonats vorgenommen habe.

Salzungen, bekannt durch ein uraltes Salzwerk, liegt auf dem linken Ufer der *Werra*, in dem Lande des Herzoglichen Hauses Sachsen-Meiningen. Die Stadt ist an eine kleine Anhöhe gebaut, die sich aus dem Thale der nördlich vorbeifliefsenden Werra sanft gegen Süden er-

hebt. Der höchste Theil der eigentlichen Stadt, bei dem Abflusse des See's, liegt 20 bis 30 Fuſs über dem Spiegel des Flusses. Vielleicht 40 Fuſs höher liegt das Schloſs *Schnepfenburg* und noch eine kleine Vorstadt.

Die Felsart rings um die Stadt, und überhaupt zu beiden Seiten der Werra, von *Walldorf* bei *Meiningen* an, bis nach *Vach* u. s. w. hinab, ist — den von Alluvionen bedeckten Boden des Werrathales ausgenommen — der *bunte Sandstein*, aus welchem sich in Süden und Norden einzelne *Basaltkuppen* erheben. In Ost und Nordost, ungefähr 1 Meile von Salzungen, erhebt sich der Fuſs des Thüringer Waldes mit Felsarten älterer Formationen.

Südlich von der Stadt, also am hochliegenden Theile derselben, liegt der See. Die Gröſse seines Wasserspiegels wird verschieden angegeben; die wahrscheinlichsten Angaben aber bestimmen sie zu ungefähr 40 Meiningischen Acker Landes, d. i. 102500 Quadratmeter oder $10\frac{1}{4}$ Hectaren *). Dieser See liegt nicht, wie gewöhnlich See'n lie-

*) Ein Meiningischer Acker hält 160 Quadratruthen, die Ruthe zu 14 Nürnberger Fuſs, oder 1885,5 Duodecimal-Linien altes Pariser Maaſs. — Schultes (*Historisch statistische Beschreibung der gefürsteten Grafschaft Henneberg, Th.* I. *S.* 39.) giebt dem See einen Gehalt von 83 Acker. Dieses ist jedoch ein offenbarer Schreib- oder Druckfehler, der sehr wahrscheinlich aus der Angabe von 38 Acker entstanden ist. Letztere findet sich bei Juncker in seiner (nur in der Handschrift vorhandenen) Beschreibung dieser Grafschaft. Diese Handschrift ist, wie mir wohl bekannt ist, von Schultes benutzt worden, und ich selbst habe sie vor mir, da ich dieses schreibe. Sie rührt aus den ersten Jahren des achtzehnten Jahrhunderts her, und man findet das Nähere über diese Arbeit und über den Verfasser desselben in Schultes *diplomatischer Geschichte des gräfl. Hauses Henneberg, Th.* I. *Vorrede S.* XIII. — In der Beschreibung des Amtes Salzungen, die in der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts, auf Befehl des Herzogs Ernst des Frommen (zugleich mit den Beschreibungen aller diesem Fürsten unterworfenen Aemter), gefertigt worden ist, und die ich gleichfalls vor mir habe, wird der Flächeninhalt zu 60 Acker angegeben; doch heiſst es dabei ausdrücklich «einer

gen, in einem Thale, und wird auch nicht durch die Gewässer eines Thales genährt, sondern er liegt auf einer Anhöhe zwischen zwei flachen Thälern. Eines derselben befindet sich im Westen, und darin fliefst ein unbedeutender Bach, der *Armbach* genannt, durch die westliche Vorstadt von Salzungen der Werra zu. Oestlich und etwas weiter entfernt fliefst ein schon etwas stärkerer Bach, die *Sorge*, ebenfalls in die Werra. Dieser letztere wird noch durch einen aus dem Armbach abgehenden, und im Süden vom See vorüberfliefsenden Arm verstärkt; so dafs der See, auf einem von allen Seiten von Vertiefungen umgebenen flachen Hügel liegt. Die diesem Aufsatze beigefügte Zeichnung (Taf. IV.) macht diese Lage deutlich. Die Form der Wasserfläche ist nach einem in Juncker's Beschreibung befindlichen Grundrisse dargestellt, und die Zeichnung des umgebenden Terrains beruht auf meiner eigenen Anschauung.

Das eigentliche Wasserbecken ist von einer fast kreisrunden kesselförmigen Umwallung umgeben, welche im Innern von allen Seiten, die Nordseite ausgenommen, ziemlich steil emporsteigt, am höchsten Punkte in S. und SO. (*II* der Zeichnung) zu 80 bis 100, an der West- und Ostseite nur zu 30 bis 50 Fufs. An der Nordseite hingegen befindet sich in dieser hohen Umwallung eine 100 bis 150 Schritt offene Lücke, und auf dieser Strecke ist der See nur von einem 10 bis 12 Fufs hohen Rande eingefafst. Längs dieser Lücke treten mehrere Gebäude der Stadt bis in die Nähe von 40 bis 50 Schritt an den See heran, und dort (bei *F*) hat er seinen Abflufs, der durch die Stadt geht. Vom See abwärts, und zwar nach allen Seiten verflächt sich die Umwallung mehr oder weniger sanft gegen die obenerwähnten Thäler.

Unmittelbar neben der Lücke im Nordrande, an der

Sage nach.» Endlich giebt denselben Hr. Ludwig Bechstein auf $40\frac{7}{8}$ Acker an; s. *Allgem. Anzeiger der Deutschen.* 1828. *No.* 239.

Westseite (bei C), bildet die innere Seite der Umwallung eine 30 bis 40 Fuſs hohe, völlig senkrechte Felswand von horizontal-geschichtetem Sandstein; auf dieser steht das Schloſs Schnepfenburg. Weiter südlich führt ein steiler Weg aus dem oberen Theil der Vorstadt nach dem See hinab, und dort fällt diesem der Abfluſs eines auf der Höhe angelegten Brunnens zu, — der einzige Wasserzufluſs, den der See von auſsen erhält. Mit ungefähr gleicher Neigung, wie der erwähnte steile Weg, zieht sich, immer höher werdend, die Umwallung des See's nach Süden hin, und ihre innere Böschung fällt auf dieser Strecke ganz in den See hinein, ohne daſs am Ufer eine Fläche für einen Weg übrig bleibt, bis sie in Süden den höchsten Punkt erreicht. Dieser Strich wird der *Seeberg*, genannt; sein höchster, südlicher Theil ist mit sehr freundlichen Anlagen geschmückt, von deren höheren Punkten man einer herrlichen Aussicht genieſst, über den See, die Stadt, das Thal der Werra, bis zum Thüringer Walde u. s. w.

Am südlichsten Punkte sieht man wieder eine senkrechte Felswand von horizontal-geschichtetem Sandstein. Diese krümmt sich halbmondförmig um einen kleinen Kessel herum, der als ein Anhang des gröſseren Kessels des See's erscheint (H). Dieser kleinere Kreis ist ein Steinbruch, daher bleibt es ungewiſs, ob dort die senkrechte Felswand jemals bis an den See vorgetreten ist und seine natürliche Einfassung mit hat bilden helfen, oder ob dort die Wand vormals eben so schräg abgedacht gewesen ist, wie weiter westlich und östlich, und nur durch das Brechen der Steine in eine senkrechte verwandelt worden ist?

An der Ostseite des See's ist die Umwallung niedriger als in Süd und West, und zwischen ihrem Fuſse und dem See befindet sich ein breiter ebener Fahrweg.

Der fast kreisrunde Kessel oder Trichter, den die den See umgebende Anhöhe bildet, giebt der Gegend ein

eigenthümliches Ansehen. Man kann nicht anders als vermuthen, dafs diese ganze trichterförmige Vertiefung, und der See selbst, ihr Daseyn durch einen grofsen Erdfall erhalten haben. Nur See'n, die auf diese Weise entstanden sind, oder deren Entstehung man mit Wahrscheinlichkeit einem solchen Ereignisse zuschreiben kann, haben eine ähnliche Form. Man erkennt diese Gestalt z. B. an den wahrscheinlich aus eingesunkenen Vulcan-Krätern entstandenen See'n zwischen *Neapel* und *Pozzuoli*, wie *Agnano*, *Astroni*, *Porto Pavone* und *Averno*. Die Abbildungen, welche Hamilton in seinen *Campi phlegrei* von diesen See'n gegeben hat, zeigen viele Aehnlichkeit mit dem See von Salzungen, und zwar besonders die auf Taf. XXIX. gegebene Abbildung vom *Averner See*, der dem Salzunger sehr ähnlich ist, nur aber, wegen der bedeutenderen Höhe der Umwallung, einen minder heiteren Anblick gewährt, als dieser.

Die gröfste Tiefe des Sees wird von Junker auf 92 Fufs angegeben. Diese Tiefe soll er in der Nähe der Felswand unter dem Schlosse Schnepfenburg (bei *E*) auf einem Raume von 4 bis 5 Ackern haben; der übrige südlichere Theil des See's soll 18 bis 20 Fufs tief seyn.

Sein Wasserspiegel liegt 22 Fufs höher als der Spiegel der Werra bei mittlerem Wasserstande.

In dem Steinbruche am südlichen Ende des See's (*H*) befindet sich noch ein kleines Wasserbecken, welches die *Teufelsgrube*, auch *Teufelskaute* genannt wird. Wie es mir schien, liegt der Wasserspiegel desselben noch um etwas höher, als der des See's. Dieser Tümpfel war, nach Junker's Bericht, zu dessen Zeit 1 Acker grofs, und war im November 1586, 120 Fufs, hundert Jahre später aber nur 72 Fufs tief gefunden worden. Jetzt ist seine Tiefe wahrscheinlich noch geringer, da man ihn mit dem Schutte aus dem Steinbruch auszufüllen bemüht ist. Ohne Zweifel steht die Entstehung dieses kleineren Bekkens mit der des See's in der engsten Verbindung. Die

grofse Tiefe des erstern genügt auch wohl, die oben angeregte Frage zu beantworten, ob die Felswand am Steinbruche natürlich oder künstlich sey? Der natürliche Erdfall hat dort die erste Veranlassung und Bequemlichkeit zur Anlage des Steinbruchs dargeboten.

Da der See von aufsen her keinen andern Zuflufs hat, als den Abfall von einem auf der westlichen Umwallung bestehenden Brunnen, und dagegen einen starken Abflufs, der auf die Werke der Saline geleitet ist, um dort die Räder zu treiben, so ergiebt sich von selbst, dafs er sein Wasser aus Quellen innerhalb seines Bekkens und auf seinem Grunde erhalten mufs. Diese Quellen sind salzhaltig; der Salzgehalt beträgt 3 bis 5 Grad in dem Wasser, das aus den tiefsten Stellen des See's entnommen wird. Es soll auch etwas Schwefelwasserstoff beigemischt enthalten *).

Zwischen dem See und der nördlich von der Stadt Salzungen vorbeifliefsenden *Werra* kann, bei der Lage seines Wasserspiegels und den übrigen Verhältnissen, wohl schwerlich eine Verbindung stattfinden. Eher kann man eine solche zwischen dem See und den *Salzbrunnen* voraussetzen, die zwischen dem See und der Werra liegen, und von denen die meisten mit dem ersten gleiches Niveau haben sollen. Drei dieser von Tage herein im bunten Sandstein stehenden Brunnen sind nur 18 Fufs tief, ein vierter besteht aus einem Bohrloche von 96 bis 100 Fufs Tiefe. Ich bedauere, dafs ich nicht habe erfahren können, in welcher Felsart das Tiefste dieses letztern steht.

Junker sagt: dafs das Wasser des See's jährlich im Frühling sich ganz grün färbe, dafs diese Erscheinung von den Anwohnern *das Blühen des See's* genannt werde, und dafs sie nur kurze Zeit dauere. Nach den von mir eingezogenen Erkundigungen findet diese Färbung des See's auch jetzt noch zu Ende des Mai oder Anfang des Junius

*) Dorfzeitung. 1830. No. 14.

statt, aber nicht in jedem Jahre. Sie soll sich immer fast plötzlich, oder doch in sehr kurzer Zeit entwickeln. Von dem Ausdruck «der See blühet» will aber in Salzungen jetzt Niemand mehr etwas wissen. Dem Grunde dieser Erscheinung hat man noch nicht näher nachgeforscht; indessen läſst der Umstand, daſs sie an eine gewisse Jahreszeit gebunden ist, einen vegetabilischen Proceſs als die Ursache derselben vermuthen. Vielleicht liefern Pflanzen, die im See selbst wachsen, den färbenden Stoff. Wahrscheinlicher wenigstens ist dieses, als daſs er durch den Wind aus Waldungen in den See geführt werden sollte; denn theils befinden sich hierzu keine Waldungen nahe genug, theils würde man einen solchen von fern hergeführten Stoff nicht bloſs im See, sondern auch in den Umgebungen desselben und in anderen Gegenden, wohin der Wind ihn führen könnte, wahrnehmen.

Ueber die auſserordentlichen Erscheinungen und Bewegungen, die man zu verschiedenen Zeiten im See wahrgenommen hat, finde ich folgende Nachrichten:

1.

Im Jahre 1670, im Winter, war der See auf einmal ganz blutroth gefärbt. Diese Nachricht giebt Junker in seiner mehr erwähnten Schrift. In Beziehung auf das von ihm angeführte Jahr aber setzt er hinzu: «wenn ich mich recht erinnere.» Da er bestimmt angiebt, daſs die Erscheinung im Winter wahrgenommen worden sey, so kann sie wohl kaum für die Folge eines vegetabilischen Processes angenommen werden, wie die Färbung des See's, die sich häufig im Mai und Junius ereignete.

2.

Am 1. November 1755, am Tage des groſsen Erdbebens von *Lissabon*, soll der See in auffallende Bewegung gerathen seyn. Diese Erscheinung hat Aufsehen gemacht, und es wird derselben in verschiedenen der vie-

len Schriften gedacht, die über jenes Erdbeben kurz nach demselben erschienen. Kant, in der seinigen *), sagt: Dafs das Wasser eines See's bei *Meiningen* an diesem Tage sich in verborgene Klüfte verlaufen habe, aber bald wieder gekommen sey. Da *Salzungen* nicht weit von Meiningen liegt und zu dem gleichnamigen Fürstenthum gehört, auch andere Nachrichten die Erscheinung von dem See bei Salzungen berichten, so ist wahrscheinlich, dafs auch Kant's Nachricht sich auf diesen See bezieht. Eine andere Schrift aus dieser Zeit **) erzählt, dafs *zur Zeit* des grofsen Erdbebens zu Lissabon (Tag und Stunde sind nicht angegeben) der Abflufs aus dem See, der das Rad des Gradirwerks treibt, sein Wasser verloren habe; dafs darauf das (folglich gesunkene) Wasser vom See mit Brausen und mit Schaum bedeckt wieder gestiegen sey, und zwar bis über seine Ufer. Schultes ***) sagt: Am 1. November 1755 sey das Wasser im See auf einmal mit fürchterlichem Getöse zurückgetreten, und seine Höhe habe in der Geschwindigkeit so abgenommen, dafs man am Ausflusse den trocknen Boden gesehen habe. Nach Verlauf weniger Minuten sey das Wasser wieder mit solcher Heftigkeit emporgestiegen, dafs es über den am Ausflusse befindlichen Rechen hingeschossen und der Stadt eine Ueberschwemmung gedroht habe. Ferner sey noch einige Minuten später ein zweiter brausender Rück-

*) Geschichte und Naturbeschreibung der merkwürdigsten Vorfälle des Erdbebens, welches an dem Ende des 1755sten Jahres einen grofsen Theil der Erde erschüttert hat, v. M. Imman. Kant. Königsberg. 1756. 4. S. 11.

**) Betrachtung über die Ursachen der Erdbeben und bisherigen Witterung, nebst einer historischen Erzählung von den Erdbeben und von den merkwürdigen Wasserbewegungen unserer Zeiten. Leipzig. 1756. 8. S. 100.

***) Historische statist. Beschreibung der gefürst. Grafschaft Henneberg. Th. I. S. 39. — Er citirt *Acta Historico ecclesiastica*, oder Nachrichten von den neuesten Kirchengeschichten. (Weimar.) Bd. 20. S. 274.

gang des Wassers, und dieses abwechselnde Sinken und Anschwellen des See's überhaupt in einer Viertelstunde dreimal erfolgt. Diese Begebenheit, die man sich mit dem Erdbeben in Lissabon in Verbindung gedacht habe, hatte das Ausschreiben eines aufserordentlichen Bufstages in dem Meiningischen Lande veranlafst. Aus dieser Erzählung von Schultes ist das geschöpft, was Hoff und Jacobs in die Beschreibung des Thüringer Waldes Th. 1. S. 65. aufgenommen haben. Woher aber Schultes diese so ausführliche Beschreibung des Phänomens erhalten haben mag, ist mir unbekannt; vermuthlich aus mündlichen, überladenen und vielleicht nicht ganz treu im Gedächtnifs behaltenen Traditionen. In der von ihm angeführten Quelle wenigstens steht von diesem Allen, ja von dem Phänomen selbst, nicht ein Wort. Sie enthält blofs die Herzogliche Verordnung wegen des Bufstages, und in dieser wird als Motiv nur im allgemeinen die Erscheinung von Erdbeben in mehreren Ländern und *auch im deutschen Vaterlande* angegeben.

Im *Allgemeinen Anzeiger* 1828, No. 20. S. 206., wird die Erscheinung vom 1. Nov. 1755 auf folgende Art beschrieben. Das Wasser bildete nach der Mitte des See's zu einen trichterförmigen Wirbel, und trat von dem Ufer zurück; bald darauf sprudelte es mit lautem Getöse wieder empor; entwurzeltes Schilf und schmutziger Schaum bedeckten die Wasserfläche, zugleich wurden Erdstöfse fühlbar und der Thürmer stürmte. Dieses berichtet ein Bewohner von Salzungen, *H. Ludwig Bechstein*, nach der Erzählung «eines würdigen Greises, der gewifs Glauben verdiente, und der als Knabe Zeuge, der Begebenheit gewesen war.» Aus der *Dorfzeitung* 1830, No. 46., mufs man schliefsen, dafs dieser Zeuge der im Jahre 1826 im 84sten Lebensjahre gestorbene Rector Schwerdt gewesen ist.

In demselben Stücke der Dorfzeitung wird noch ein anderer Zeuge angeführt, aus dessen Munde wenigstens

Aeltern jetzt lebender Personen die Beschreibung des Phänomens vernommen haben: — Ein Musicus Namens Volkert, dessen Wohnung, dem See ganz nahe, den Blick auf denselben gewährte, und der die Bewegungen des Wassers, *bei hellem Mondschein*, aus seinem Fenster deutlich gesehen haben soll.

Ich habe versucht, mir über die Einzelnheiten der Erscheinung vom 1. November 1755 nähere und zuverlässigere Nachrichten zu verschaffen. Doch meine Nachforschungen bei mehreren unterrichteten und einsichtsvollen Männern in Salzungen und Meiningen, und meine Versuche, amtliche Nachrichten darüber aus dortigen Archiven zu erhalten, sind vergeblich gewesen. Die Archive zu Salzungen sind durch einen Brand, der im Jahre 1786 fast die ganze Stadt einäscherte, zum gröfsten Theile zerstört worden. Alle oben mitgetheilten Nachrichten über den Gang der Erscheinungen sind unbefriedigend, zum Theil unwahrscheinlich, und zum Theil offenbar unwahr. Schon über die Stunde, in welcher sie sich zeigte, herrscht Ungewifsheit. Einige Nachrichten sagen, es sey in *Einer* Stunde mit dem Erdbeben zu Lissabon geschehen; dieses erfolgte 9 Uhr 50 Minuten Morgens (Lissaboner Zeit). Wenn es gegründet ist, dafs die ganze Stadt Salzungen darüber in Unruhe gerathen ist, dafs die Sturmglocke gezogen worden ist, dafs man die dreimalige, und zwar in Zeit von nur Einer Viertelstunde beendigte Bewegung des See's so genau beobachtet haben will, so mufs man allerdings glauben, dafs die Erscheinung sich wenigstens am hellen Tage ereignet hat; denn nur sehr wenige Häuser des Städtchens liegen so nahe bei dem See, dafs man aus denselben, zu einer Zeit, in welcher die ganze Einwohnerschaft in ihre Häuser zurückgezogen zu seyn pflegt (wie in einer Novembernacht), irgend eine Bewegung im See hätte bemerken, oder gar von Anfang bis zu Ende beobachten können.

Nun erzählt aber gerade derjenige Augenzeuge, von

dem der umständlichste Bericht über die Erscheinung herrührt — Volkert — (Dorfzeit. No. 46.): die Begebenheit habe sich ereignet kurz darauf, nachdem er zu Bette gegangen sey, und er sey durch ein Geräusch veranlafst worden, aufzustehen und an sein Fenster zu gehen, von welchem aus er, *bei hellem Mondschein*, Alles beobachtet habe. Diese Aussage ist mehr als verdächtig. Ich habe mir das Haus und die Fenster zeigen lassen, aus welchen Volkert diese Wahrnehmung gemacht haben soll. Das Haus liegt nicht unter funfzig Schritt vom nördlichen Ufer des See's entfernt, und die helleste Vollmondsnacht würde erforderlich gewesen seyn, um aus diesen Fenstern irgend eine Bewegung im See, oder gar einen aus seinem Grunde vorragenden Felsen erkennen zu können. Im Jahre 1755 aber fiel der *Neumond* auf den 4. November; wie ist es daher zu glauben, dafs in einer Novembernacht, drei oder vier Tage vor dem Neumond, da nur bei unbewölktem Himmel in den frühesten Morgenstunden eine sehr kleine Mondsichel sichtbar gewesen seyn konnte, eine solche Wahrnehmung aus der Ferne hätte gemacht werden können!

Der eigentliche Hergang bei dieser Erscheinung bleibt daher, meines Erachtens, noch immer ungewifs; indessen ganz bezweifeln möchte ich sie doch nicht, da das Gerücht davon allgemein als wahr angenommen gewesen zu seyn scheint, und sich mehrere gleichzeitige Zeugen dafür, aber kein einziger gleichzeitiger Widerleger dagegen erklärt haben. Dieser Umstand mufs einigen historischen Glauben begründen. Als thatsächlich scheint man annehmen zu dürfen: dafs am 1. November 1755 im See bei Salzungen eine ungewöhnliche Wasserbewegung statt gefunden hat. Die bewahrheiteten Umstände dabei dürfen seyn: 1) Ein plötzliches Sinken des Wasserspiegels, wodurch der Abflufsgraben von Wasser geleert, und das davon getriebene Rad des Gradirwerks zum Stillestehen gebracht worden ist; 2) eine Wiederkehr des gesunkenen

Wassers mit Geräusch; 3) die Bedeckung des wieder gestiegenen Wassers mit entwurzelten Wasser-Pflanzen, Schaum u. dergl. — Ungewifs bleiben: die Anzahl der Wiederholungen dieses Phänomens, die Wahrnehmungen, die man auf dem Grunde des See's gemacht haben will, und die Tageszeit.

3.

«Am 13. December 1827, in den Nachmittagsstunden, gingen zwei Dienstmädchen von Salzungen zu dem nahe an dem nördlichen Ufer des See's gelegenen sogenannten Seebrunnen, um daselbst Wasser zu holen. Als sie auf dem schmalen Pfade zwischen dem See und der das Ufer an dieser Seite begränzenden Felswand (zwischen *C* und *E*) hingingen, wurden sie durch ein plötzliches und starkes Geräusch, das sich in der Mitte des See's wahrnehmen liefs, erschreckt. Es war, nach ihrer Angabe, als ob ein grofser Stein in das Wasser geworfen worden wäre, und sie bemerkten eine wogende Bewegung des Wassers. Beide eilten, aus der Nähe des See's zu kommen, und schlugen aus Furcht einen andern Rückweg ein *).»

4.

«Nach lange anhaltender, unbeständiger und regnerischer Witterung, und nachdem es noch am 16. August 1828 fast den ganzen Tag geregnet hatte, auch in der Nacht vom 15. zum 16. heftig gestürmt, war der 17. (Sonntag) sehr angenehm, und dem heitern Tage folgte ein noch schönerer Abend. Der Himmel war beinahe ganz wolkenfrei, die Luft warm, und der See spiegelglatt, von keinem Lüftchen bewegt. Die romantisch schönen Umgebungen des See's, verbunden mit mehreren geschmack-

*) Ludwig Bechstein im Allgem. Anzeiger 1828. No. 20. S. 205. und Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre. Bd. 13. S. 70.

vollen Anlagen, sind an heiteren Sommerabenden immer von vielen Spaziergängern belebt, und so wurde denn, zuerst von Einzelnen, dann von Mehreren, um 7 Uhr, dicht am nördlichen See-Ufer, gleich da, wo man zur Seepforte heraustritt, eine auffallende Bewegung des Wassers bemerkt, die bald Hunderte von Zuschauern längs dem Ufer versammelte. Man gewahrte ein ziemlich heftiges Aufsprudeln, das aber in seiner ganzen Stärke, wo es dem Kochen der Soole in einer Salzpfanne glich, nicht lange anhielt; dann war es nur ein sanftes Emporquellen, welches bald stärker, bald schwächer in einem Umkreise von 12 bis 18 Schritten an verschiedenen Stellen nahe dem Ufer sich zeigte, bald kommend, bald verschwindend, bald in einzelnen Luftblasen, die aus der Tiefe stiegen, sich versichtbarend. In einer Entfernung von etwa 50, und in einer von etwa 100 Schritten in den See hinein sah man Stellen, wo dieselbe Erscheinung statt fand, und zwar so, dafs die Wallung heftiger an diesen Stellen wurde, wenn sie am Ufer nachliefs, und umgekehrt; jedoch ohne regelmäfsiges Zeitmaafs. Unzähliche Luftblasen platzten auf der Oberfläche, dafs es in einiger Entfernung schien, als regne es auf dem See. Schmutziger Schaum und Holzfragmente von vielem dort in den See geworfenen Schutt schwammen auf der Oberfläche.»

«Nachdem diese Erscheinung schon über eine halbe Stunde gedauert hatte, bestiegen der Rathsmeister und Apotheker Brückner und ich eine Gondel und fuhren, da die Wallung am Ufer ziemlich nachgelassen hatte, nach der Stelle des See's, wo sie sich etwas stärker noch zeigte. Das Thermometer in die Oberfläche des Wassers gehalten, zeigte +17° R. Wir befestigten eine Glasflasche mit einem Gewicht an Bindfaden, an deren Stöpsel ein zweiter Bindfaden gebunden war, und liefsen sie in die Tiefe hinunter. Wie sie den Grund erreicht hatte, wurde mittelst des Fadens der Stöpsel herausgezogen, damit sie sich unten fülle. Das Ufer senkt sich an dieser Stelle

jäh abschüssig hinab, und wir fanden eine Tiefe von 60 Fuſs. Das heraufgezogene Wasser hielt nur 10° Wärme, schmeckte sehr salzig und roch auſserordentlich stark hydrothionsauer. Bei einer nachherigen Prüfung ergab sich, daſs es dieselben Bestandtheile enthielt, wie der Salzbrunnen in der Stadt. Es bleibe jedoch nicht unbemerkt, daſs das auch später auf diese Weise heraufgeholte Wasser die gleiche Eigenschaft zeigte, und diese wohl nicht durch das Ereigniſs erhielt; denn es ist bekannt, daſs der See mehrere Salzquellen enthält. Während dieses Vorgangs auf einem kleinen Theil des See's behielt die übrige Fläche desselben ihre Spiegelglätte, die nur zuweilen ein leiser Lufthauch überwehete, und gab die Uferbilder, die im Wiederschein eines reinen Abendroths erglüheten, mit aller der Schönheit zurück, die der freundlichen Umgebung so eigenthümlich ist. Ganz verschwunden ist die Erscheinung bis heute (23. Aug.) noch nicht *).»

5.

»Am 7. Januar 1830, nach 9 Uhr Morgens, wurde bemerkt, daſs ungefähr 5 Fuſs vom Ufer des See's ab die zwei Fuſs dicke Eisdecke desselben durchbrochen war, und daſs aus der etwa zwei Quadratfuſs groſsen Oeffnung das Wasser dergestalt aufwallte, daſs der auf dem Eise liegende Schnee ganz durchnäſst wurde. Man fand, daſs das Aufwallen des Wassers an derselben Stelle und auch ziemlich in derselben Art statt fand, wie man schon früher beobachtet hatte; nämlich, daſs von Zeit zu Zeit eine Wassersäule von etwa drei Zoll Höhe und Durchmesser über die Oberfläche des Sees emporstieg. Die Unterbrechungen waren von verschiedener Dauer, so auch die Aufwallungen selbst. Das an der betreffenden Stelle mittelst Hebers ausgehobene Wasser hatte keinen Beigeschmack oder Geruch, auch keinen andern Wärmegrad,

*) Ludwig Bechstein im Allgemeinen Anzeiger 1828. No. 239. S. 2649.

als das Wasser auf der Oberfläche des See's; jedoch waren die desfallsigen Untersuchungen der vielen Hindernisse wegen nur unvollkommen. Man bemerkte ferner, dafs die Wassersäule unter dem Eise hervorkam, und um die Stelle des Entstehens derselben genau zu suchen, wurde das Eis auf mehreren Stellen in einiger Entfernung von der erstgebildeten Oeffnung aufgehauen, und man kam endlich an eine Stelle, wo sich die Wassersäule senkrecht zu erheben schien. Zugleich war diese letztere auch bedeutend stärker geworden, so dafs sie zuweilen vielleicht einen halben Fufs Höhe und Durchmesser erlangte. Nachmittags wurde bemerkt, dafs an mehreren anderen Stellen des See's, und zwar einige hundert Fufs von der ersten Oeffnung, noch drei andere sich gebildet hatten, aus denen ebenfalls das Wasser, jedoch nicht in der obenbeschriebenen Stärke, emporwallte. Ja man hat sogar mit angesehen, wie das Wasser so an das Eis angestofsen hat, dafs dieses immer dünner und endlich vom Strahl durchbrochen wurde, mit einer Kraftäufserung, die nicht unbedeutend gewesen seyn soll. Diese Bewegungen im See haben bis spät in die Nacht fortgedauert, ohne dafs man eine Abnahme in denselben hätte bemerken können. Auch am 8. Januar wurden noch solche Bewegungen, jedoch viel schwächer und nach weit längeren Unterbrechungen, und auch nur an *Einer* Stelle wahrgenommen *).»

Es ist bemerkenswerth, dafs gerade um dieselbe Zeit, als am 7. Januar das Aufbrausen im See bei Salzungen erfolgte, in dem nicht viel über 1 Meile davon entfernten See bei *Breitungen*, eine ungeheure Menge Fische (mehrere hundert Centner) plötzlich in dem eisfreien Punkte des See's zusammenströmten, und dort in dieser unerhörten Menge gefangen wurden. Diese Nachricht ist mir von einem zuverläfsigen Freunde mitgetheilt worden, der in der Nähe von Breitungen ein Landgut besitzt.

*) Dorfzeitung 1830. No. 14. S. 53.

6.

Aufser den hier einzeln angemerkten Fällen, sollen auch zu anderen Zeiten auf dem See besondere Erscheinungen, als laute gewaltige Schläge an die Eisdecke, das in die Höhefliegen von Eisschollen, plötzliches Aufwallen des Wassers an einzelnen Stellen, wahrgenommen worden seyn, wenn auch selten und ohne dafs sie zur allgemeinen Kenntnifs gekommen sind *).

Diese eigenthümlichen Bewegungen des See's, für die sich keine äufserlich wahrnehmbare Veranlassung findet, verdienen als eine merkwürdige Naturerscheinung schon an sich alle Aufmerksamkeit. Sie haben dieselbe aber besonders dadurch erregt, dafs die bis jetzt als die heftigste Bewegung dieser Art bekannte Erscheinung vom 1. November 1755 mit der sehr verbreiteten Erdbewegung zusammentraf, die an dem genannten Tage Lissabon zerstörte, und an vielen von dieser Stadt sehr weit entfernten Punkten Europa's, und selbst hie und da in Deutschland empfunden wurde. Auffallen mufs es in der That, dafs auch am 13. December 1827, als ebenfalls in Lissabon Vormittags Erdstöfse empfunden worden waren, der See bei Salzungen Nachmittags wieder in ungewöhnliche Bewegung versetzt wurde.

Für die drei anderen oben angeführten Erscheinungen habe ich in meiner ziemlich reichhaltigen Sammlung von Nachrichten über Erdbeben und dergl. keine gleichzeitigen ähnlichen Phänomene aus andern Gegenden, wenigstens keine von der Art auffinden können, welche man ohne Zwang mit den Bewegungen unsers See's in Beziehung bringen könnte. Die Erscheinung vom Jahre 1670, wo, dem Berichte zufolge, der See nicht bewegt, sondern nur

*) Allgem. Anzeiger 1828. No. 20. S. 206.

nur roth gefärbt wurde, läfst sich schon um defswillen nicht gut mit anderen Erscheinungen in Beziehung bringen, weil der Erzähler selbst über das Jahr ungewifs ist. Uebrigens haben sich im Jahre 1670 wirklich einige Erderschütterungen ereignet; im Januar in *Liefland*, und am 7. Julius zu *Innsbruck* und *Hall* in *Tyrol*, und schwächer in *Nürnberg*. Zu den Bewegungen, die man vom 17. bis 23. Aug. 1828 im See wahrgenommen hat, finde ich auch keine Parallelfälle von anderen Orten. Es dürfte leicht ein Lächeln erregen, wenn ich die Erderschütterungen damit in Beziehung setzen wollte, die in demselben Monate am 6., 7., 8., 9. und 14. in der Nähe des *Caspischen Meeres*, am 10. und 14. in *Chili* und am 13. in *Belgien* erfolgten. Eher liefse sich zu den Bewegungen vom 7. und 8. Januar 1830 ein Parallelfall in einer nicht sehr entfernten Gegend finden; da am 8. zu *Waldheim* in *Sachsen*, auf beiden Ufern der *Tschopa*, ein leichter Erdstofs von unterirdischem Getöse begleitet empfunden worden ist.

Man hat die Erscheinung im See, am Tage des Erdbebens von Lissabon, dadurch erklären wollen, dafs man annahm, dieser See stehe unmittelbar mit dem Meere in Verbindung. Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs man mit dieser Erklärung nicht ausreiche. Ein Landsee, dessen Spiegel sechs bis siebenhundert Fufs höher liegt als der Spiegel des Meeres kann schwerlich in einer solchen Verbindung mit diesem stehen, dafs sie sich ihre Bewegungen mittheilen können.

Die Wahrnehmungen, die man in neuerer Zeit über Erdbeben und vulcanische Wirkungen gemacht hat, und die, wenngleich noch hypothetischen Folgerungen, die man daraus abgeleitet hat, zeigen einen andern Weg, wonicht zu vollständiger Erklärung der Erscheinungen im Salzunger See, doch zu Hinweisung auf den letzten Theil eines unterirdischen Processes der sie muthmafslich hervorbringt.

Es wird durch zahlreiche Wahrnehmungen bestätigt,

dafs die Erschütterungen der Erde, und die Aeufserungen der vulcanischen Kräfte in gewissen, oft sehr langgedehnten, linearen Richtungen erfolgen, und dafs auf diesen langen Linien einzelne, oft sehr fern von einander liegende Punkte die Bewegung sehr heftig, andere minder heftig, und wieder andere sie gar nicht empfinden. Man hat vermuthet, dafs die Richtung der aufrecht stehenden Schichten der Gebirgsmassen oder Felsarten, welche ebenfalls langen Linien zu folgen pflegt, dieselbe sey, welcher solche Bewegungen folgen. Viele Erscheinungen bestätigen dieses. — Man hat ferner die bei Erdbeben und vulcanischen Bewegungen sich zeigenden Erscheinungen als Wirkungen unterirdisch entwickelter, und sich einen Ausweg nach der Oberfläche bahnender Gasarten und Wasserdämpfe darzustellen vermocht. — Endlich hat man geschlossen, dafs solche aus dem Innern emporstrebende Gasarten und Dämpfe die schwächsten Stellen der sie umschliefsenden Decke zuerst durchbrechen, und auf Höhlen und Klüften sich am leichtesten und schnellesten expandiren müssen. Solche Klüfte aber begleiten am meisten die Linien der emporgerichteten Gebirgsgesteine, da wo diese sich von anderen losgerissen haben; daher werden unterirdische, sich befreiende Gasarten diesen Klüften folgen, da wo sie frei durchgehen können, keine Erschütterung hervorbringen, aber an Stellen, wo die Kluft verengt oder verstopft ist, mit Gewalt anstofsen, die Wände zerreifsen, oder wenn der Widerstand derselben zu mächtig ist, zurückschlagen, und so lange Erschütterungen verursachen, bis sie sich einen Ausweg gebahnt haben; Erschütterungen, welche nach Verhältnifs des Baues des Bodens, der Dicke der deckenden Massen u. s. w., auf der Oberfläche mehr oder weniger empfunden werden. Erreichen die ausströmenden Gasarten eine Wassersammlung, so steigen sie als Blasen in derselben auf, und bringen, nach Verhältnifs ihrer Kraft,

eine gröfsere oder geringere Bewegung in dem Wasser hervor.

Es wird aber durch verschiedene Umstände glaublich, dafs der See zu Salzungen mit einer unterirdischen Kluft, oder mit einem System von Klüften in Verbindung steht, auf welchem sich vulcanische Wirkungen fortpflanzen können, und auf welchem sie sich höchstwahrscheinlich seit den ältesten Zeiten wirklich geäufsert haben.

Man darf dieses aus folgenden Gründen annehmen: Die oben beschriebene Beschaffenheit des See's, und seine grofse Tiefe setzten aufser Zweifel, dafs er seine Entstehung einem colossalen Erdfalle dankt. Ein Erdfall von solcher Gröfse, mitten im soliden, sehr mächtigen und regelmäfsig horizontal geschichteten Sandstein kann nicht anders entstanden seyn, als über einer darunter befindlichen, entweder ebenfalls plötzlich durch Zerreifsen entstandenen, oder durch irgend eine Bewegung erweiterten Kluft oder Höhle. Solche Klüfte sind bekanntlich manchen Felsarten eigenthümlich, namentlich dem *Gyps*, und zwar insbesondere einer gewissen Formation desselben, welcher deshalb unser würdiger Freiesleben den Namen *Schlottengyps* gegeben hat, und demjenigen *Kalkstein*, der zwischen dem bunten und dem älteren oder rothen Sandstein liegt. In Gegenden, wo diese Felsarten von andern bedeckt sind, entstehen daher häufig Erdfälle. Dafs auch in der Gegend von Salzungen der Gyps und der erwähnte ältere Kalkstein unter dem bunten Sandstein liegen, ist sehr wahrscheinlich, da man kaum eine Meile von da die beiden erstern Felsarten unter der letztern hervortreten sieht, — bei *Altenstein, Glücksbrunn, Liebenstein* u. s. w. Auch sind in der dortigen Gegend noch mehrere See'n, deren grofse Tiefe und andere Kennzeichen vermuthen lassen, dafs sie durch Erdfälle entstanden sind. Dahin gehören der See bei *Breitungen*, der *Schöne See* im Forst von *Langenfeld*, der unergründlich

seyn soll, der See bei *Rosa*, der bei *Seba* und der *Tiefe See* im Stättlinger Forst, die aber sämmtlich kleiner sind als der von Salzungen. Sind diese See'n durch Erdfälle, und diese durch das Einbrechen der Decke von Sandstein in die Höhlen der Gyps- oder Kalkstein-Lager entstanden, so kann man allerdings eine ähnliche Entstehungsart auch für den Salzunger See vermuthen.

Da indessen die ungewöhnlichen Bewegungen nur diesem eigen zu seyn scheinen, und da dieser eine runde, trichterförmige Vertiefung auf einer isolirten Anhöhe ausfüllt und hierin eine ganz besondere, ihn von andern See'n unterscheidende Eigenthümlichkeit zeigt, so kann seine Entstehung vielleicht noch eine andere mit- oder alleinwirkende Ursache gehabt haben. Die ganz charakteristische Gestalt dieses See's und seiner Umgebung erlaubt sehr wohl die Vermuthung, dafs hier der Erdfall durch das Einsinken eines ehemaligen *Vulcan-Kraters* bewirkt worden sey. Die Umgebung des See's hat ganz das Ansehen eines solchen. Dafs andere Anzeigen ehemaliger vulcanischer Ausbrüche an diesem Punkte mangeln, dafs der See blofs von buntem Sandstein umgeben ist, und dafs man daselbst keine Spuren weder von Lavaströmen, noch von Auswürflingen, noch von anderen Gesteinen vulcanischer Natur findet, würde allein noch kein Beweis gegen die Richtigkeit dieser Vermuthung seyn. Diese Spuren können bei der Thalbildung in der dortigen tiefausgewaschenen Gegend ganz vertilgt worden seyn, wenn die vulcanische Thätigkeit dort vor der Periode der Thalbildung aufgehört hatte.

Es vereinigen sich auch noch andere Umstände, der Ansicht einiges Gewicht zu geben, dafs, wenn auch an der Stelle des See's gerade nicht der Krater eines eigentlichen Vulcans bestanden hat, doch eine vulcanische Erhebung daselbst und deren späteres Einsinken den Trichter des See's gebildet haben mag. Der See ist nicht nur auf der Südost-, Süd- und Südwest-Seite von Basaltbergen

umgeben, wo der *Blefs*, der *Stopfelskopf*, der *Hornberg*, der *Bayer*, der *Ochsenberg* einen grofsen basaltischen Halbkreis um ihn her bilden; sondern er liegt auch genau in der Linie, in welcher von der *Geba* an bis zum Dorfe *Hörsel* an der *Werra* eine Reihe von basaltischen Ausbrüchen (gangartigen Ausfüllungen) den bunten Sandstein durchbrechen, von deren nördlichem sich als eine gegen Norden spitzig zulaufende Spalte darstellenden Theile, ich an einem andern Orte eine Beschreibung und Abbildung gegeben habe *). An allen auf dieser Linie bemerkten Punkten, wo sich Basalt zeigt, liegen die horizontalen Schichten des bunten Sandsteins zu beiden Seiten des Basaltes so unverrückt, wie um den Salzunger See, und nur ganz nahe an den Rändern des Basaltes bemerkt man Veränderung des Sandsteins, und hie und da einige Verschiebung seiner Schichten. Es scheint mir daher ganz wohl denkbar, dafs auch an der Stelle des Salzunger See's, vielleicht zugleich mit den in Eine Linie mit demselben fallenden Emportreibungen des Basaltes, bei *Marksuhl*, an der *Stoffelskuppe*, bei dem *Hütschhofe* und bei *Hörsel*, eine ähnliche Emportreibung — oder, wenn man wegen der kesselförmigen Gestalt lieber will, ein wirklicher Ausbruch — erfolgt, aber an dieser Stelle bald wieder in sich versunken ist, und einen Theil der Sandsteinwände mit in die Tiefe gerissen hat.

Ich habe oben der anderen See'n gedacht, die in der Gegend von Salzungen zerstreut liegen, und gleichfalls durch Erdfälle gebildet worden zu seyn scheinen. Da ich keinen derselben selbst gesehen habe, so kann ich nicht darüber urtheilen, ob ihre äufsere Beschaffenheit eben so wie die des Salzunger, eine vulcanische Entstehung derselben glaublich macht. Es ist daher allerdings der Mühe werth, sie in dieser Hinsicht näher zu untersuchen. Der sonderbare Vorfall mit den Fischen in dem

*) Magazin der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin. Jahr 1816. S. 308. u. Tafel.

See von Breitungen, dessen ich erwähnt habe, deutet auf eine Beziehung zwischen diesem und dem See von Salzungen, und es könnte wohl seyn, dafs auch jener und die übrigen See'n aufserordentlichen Bewegungen unterworfen wären, die aber vielleicht Niemand wahrgenommen hat, weil sie nicht von Wohnungen umgeben und täglich dem Anblick vieler Menschen ausgesetzt sind, wie der bei Salzungen, sondern sich zum Theil an abgelegenen Orten befinden.

Will man die hier vorgetragene Ansicht als Erklärung der ersten Bildung des Erdfalls, der dem See sein Daseyn gegeben hat, gelten lassen, so sind damit doch die Bewegungen, die man fortdauernd von Zeit zu Zeit in ihm wahrnimmt, noch nicht erklärt. Sie mögen aber allerdings als eine Folge jener ersten Bildung betrachtet werden und sich aus derselben erläutern lassen. Wenn gleich eine eigentlich vulcanische Thätigkeit sich in den dortigen basaltischen Umgebungen nicht mehr zeigt, so beweisen doch gerade die Bewegungen im See, dafs die unterirdische Verbindung desselben mit dem Sitze derjenigen Kräfte, welche die erste Bildung hervorgebracht haben, nicht ganz aufgehoben ist. Man kann sich, bei dem Zusammentreffen der Umstände, die von der Beschaffenheit und der Lage des See's, von den Verhältnissen der Gegend, in welcher er liegt, von der Analogie mit anderen Gegenden und zugleich von dem Phänomen der Bewegungen hergenommen werden, wohl erlauben, dieses letztere Phänomen selbst mit zur Erläuterung seiner Grundursache anzuführen. Die Verbindung des Seebeckens mit dem Sitze der erwähnten Kräfte mag allerdings nur lose oder vielfach unterbrochen seyn, sonst würden sich wohl in demselben stärkere und anhaltendere Wirkungen von ihnen zeigen, wie z. B. warme Quellen, permanente Gasausströmungen und dergl. Aber die sehr grofsen, heftigen, weitverbreiteten unterirdischen Gasentladungen mögen wohl ihre Wirkungen auch in die von dem Sitze der

Entladung entferntesten Winkel der der verbliebenen Spalten, und die frei gewordenen Gase mit grofser Gewalt dahin treiben. So können diese allerdings den Weg in den tiefliegenden Boden des See's finden, von da als Blasen aufsteigen, und bei vermehrter Kraft selbst seine Wassermasse in Bewegung setzen. Das aber ist das am häufigsten dort wahrgenommene Phänomen.

Etwas verschieden davon, und nicht auf dieselbe Weise zu erklären, ist das Versinken des Wassers in die Tiefe und seine plötzliche Rückkehr. Hierbei mufs man eine plötzliche Veränderung im Gegendrucke unterirdischer Gewässer und der auf dieselben drückenden Luftmassen voraussetzen, welche sich bei gewissen Explosionen in solchen Räumen wohl ereignen können. Diese Erscheinung aber giebt ganz vorzüglich zu erkennen, dafs solche Räume vorhanden seyn müssen, und bestätigt, noch mehr als die erste, die Verbindung des See's mit einem, vielleicht sehr weit verbreiteten Systeme von unterirdischen Spalten.

Es ist bekannt, dafs zu gleicher Zeit mit dem Erdbeben zu Lissabon, 1. Nov. 1755, an vielen von dieser Stadt sehr entfernten Punkten Europa's, theils Erderschütterungen, theils auffallende Bewegungen in Gewässern wahrgenommen worden sind. Auch in einigen Gegenden *Thüringens,* also in der Nähe von Salzungen, soll dieses der Fall gewesen seyn. So finde ich in einer, im Jahre 1756 erschienenen Chronik der Erdbeben *), dafs um dieselbe Zeit in ganz Thüringen Erschütterungen empfun-

*) Chronica oder Sammlung alter und neuer Nachrichten von den merkwürdigsten Erdbeben, sowohl, wie sich solche seit der Schöpfung bis zu gegenwärtigen Zeiten in allen vier Theilen der Welt geäufsert, als auch, was selbige für Ursachen zum Grunde haben; dem Publico getreulich mitgetheilt, von M. J. A. W.. (Frankfurt 1756. 8. S. 151.)

den worden seyen, namentlich in *Mühlhausen* und in *Gotha*, und dafs die Herzoglich Gothaische Familie unverzüglich das Residenzschlofs verlassen habe. Von dieser letztern Thatsache habe ich indessen keine Bestätigung finden können, und ich bezweifele ihre Wahrheit, da das Fourierbuch des Hofes davon schweigt, obgleich es berichtet, was an diesem Tage am Hofe geschehen ist.

Da aber *Thüringen* eine Gegend ist, in welcher man am allerwenigsten von Erderschütterungen weifs, — mir sind nur ein Paar Beispiele bekannt, da man in *Erfurt* dergleichen empfunden haben soll, — so kann ich mir nicht versagen, zwei ziemlich gut beglaubigte Nachrichten von Erderschütterungen, die in *Gotha* selbst wahrgenommen worden sind, hier mitzutheilen.

Am 18. Februar 1756, 8½ Uhr Morgens, bei Windstille, empfand man zu Gotha zwei in Zeit von einer Viertelstunde auf einander folgende starke Bewegungen. Die Thürmer der beiden bewohnten höchsten Thürme der Stadt hatten sie wahrgenommen. Nach der Aussage des Einen soll die erste, stärkere Bewegung in einem Schwanken des Thurmes auf dem Rathhause von Nord nach Süd bestanden haben. Eine ähnliche Bewegung war auf dem Kirchthurm der 1¼ Meile südwestlich von Gotha liegenden Stadt *Waltershausen*, um dieselbe Zeit, und zugleich in der dortigen Kirche während des Gottesdienstes empfunden worden *). Um jene Zeit erfolgten in vielen Gegenden Europa's und auch anderer Welttheile Erschütterungen, namentlich im Januar, am 14. im Erzgebirge, am 15. in Lissabon, am 18. im Kirchenstaat, in Kamtschatka, in Peru, am 26. in Jülich, Cöln u. s. w., am 1. Februar in Piemont, am 13. in Belgien, an dem obengenannten 18. in Paris, in vielen Gegenden des westlichen Deutschlands und in Prag, am 19. und 21. in Belgien und am Niederrhein.

*) Wöchentliche Gothaische Anfragen und Nachrichten. J. 1756. No. VIII.

Am 13. April 1767, 1 und 3 Uhr Morgens, wurden auf denselben beiden Thürmen, und noch an anderen Punkten der Stadt *Gotha* ähnliche Bewegungen empfunden. Der Thürmer der St. Margarethen Kirche sagte aus: Es sey zuerst eine Bewegung, und darauf eine Erschütterung erfolgt, so stark, als wenn Alles auf dem Thurme zerbrechen wollte; drei Uhr sey wieder eine, doch viel schwächere Bewegung erfolgt. Ganz eben so beschrieb der Thürmer des Rathhauses die Erscheinung, nur mit dem Zusatze, dafs er bei der auf die erste Bewegung erfolgten Erschütterung einen Knall gehört habe. Auch die zwei Stunden später erfolgte Bewegung hatte dieser empfunden. Die Erschütterung von 1 Uhr Morgens war zugleich von sechs Schildwachen, die um das Schlofs Friedenstein, in demselben und an dem einen Stadthore gestanden hatten, und von einigen im Schlosse wohnenden Personen bemerkt worden, zugleich mit Getöse. Alle vereinigten sich in ihren Aussagen dahin, dafs dabei völlige Windstille geherrscht hätte, sie sich also über das Eigenthümliche der Erscheinung nicht wohl hätten täuschen können. In dem 2 Meilen von Gotha gegen Westen liegenden Dorfe *Sondra* war die erste Erschütterung, 1 Uhr, mit Getöse einem Canonenschufs ähnlich, wahrgenommen worden. Diese Nachrichten habe ich aus den zu Protocoll gegebenen Aussagen der Zeugen genommen, die im Herzoglichen Archive zu Gotha liegen.

Auch in diesem Jahre sollen an mehreren Orten in Europa, auch in Deutschland und in der Schweiz Erderschütterungen gewesen seyn, doch fehlen mir die Nachrichten darüber: an welchen Tagen? Dafs den 23. October ein grofser Ausbruch des Vesuv's erfolgte, ist bekannt.

II. *Ueber das Oxamid, eine gewissen Thierstoffen verwandte Substanz;* *von J. Dumas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T.* 44. *p.* 129. Eine vorläufige Nachricht von der in diesem Aufsatz beschriebenen neuentdeckten Substanz wurde bereits im vorigen Bande der Annal. S. 627. mitgetheilt.)

Die neue Substanz, welche Gegenstand dieses Aufsatzes ausmacht, würde ihren Eigenschaften nach kaum die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen, hätte nicht ein sorgfältiges Studium derselben mich zur Aufstellung eines, wie ich glaube, neuen Erfahrungssatzes geführt, welcher mir bestimmt scheint, bei dem Studium animalischer Substanzen eine grofse Rolle zu spielen. Wenn man Thierstoffe mit Kali behandelt, so entwickelt sich bekanntlich Ammoniak; allein diese Entwicklung ist, wie jeder Chemiker weifs, nicht so augenblicklich, wie wenn man ein Ammoniaksalz auf gleiche Weise behandelt. Im Gegentheil bedarf es, wenn man mit einer etwas starken Quantität des Thierstoffs arbeitet, eines mehrstündigen Siedens, um alles Ammoniak zu vertreiben, selbst wenn man einen grofsen Ueberschufs concentrirter Kali-Lauge anwendet. Dieser Umstand erlaubt den Gedanken, dafs in den Thierstoffen der Stick- und Wasserstoff nicht vereinigt und unter der Gestalt von Ammoniak mit einander verbunden sind. Indefs ist diefs noch kein directer Beweis, und man könnte der genannten Thatsache andere, nicht weniger gewisse entgegensetzen, welche ihren Werth herabsetzen würden. Ueberdiefs reicht die Annahme, dafs Stick- und Wasserstoff unter irgend einer Form in den Thierstoff präexistiren und nur durch das Kali zur Vereinigung von Ammoniak bestimmt werden, noch nicht aus; denn nichts be-

weist, dafs nicht Wasser zersetzt worden sey, sein Wasserstoff sich mit dem Stickstoff, und sein Sauerstoff sich mit anderen Bestandtheilen der untersuchten Substanz verbunden habe. Dieser Gesichtspunkt würde die Behandlung der Thierstoffe mit Kali den bekannten Thatsachen der Seifenbildung und der Zersetzung der Aetherarten durch Kali anreihen, wenigstens in so weit, als hier das Wasser eine Rolle spielt.

Wenn diese Aufgabe, wie ich glaube, gelöst werden kann, so wird die Geschichte der neuen Substanz uns die Mittel zu einer zierlichen Auflösung nachweisen, und uns vorauszusehen erlauben, in welchem Sinne diese Lösung etwa möglich seyn wird.

Das Oxamid bildet sich bei der Destillation des oxalsauren Ammoniaks. Bis man für diesen Körper eine systematischere Benennung haben wird, glaube ich ihm den Namen *Oxalammid* oder *Oxamid* geben zu können, welcher zugleich anzeigt, dafs derselbe auf Kosten der Oxalsäure und des Ammoniaks gebildet wird, und, unter gewissen Umständen, wieder Oxalsäure und Ammoniak erzeugen kann. Das Oxamid liefert bei Behandlung mit Kali 36 Procent Ammoniak und 82 Procent Oxalsäure, und dennoch enthält es weder Ammoniak noch Oxalsäure. Diese sonderbaren Eigenschaften setzen das Oxamid in Beziehung einerseits mit der wohlbekannten Ammoniakbildung bei Behandlung thierischer Stoffe durch Kali, und andrerseits mit den neuen Beobachtungen der HH. Vauquelin und Gay-Lussac über die Erzeugung von Oxalsäure bei gleicher Behandlung organischer Stoffe.

Wenn man oxalsaures Ammoniak der Destillation unterwirft, so erleidet dasselbe eine Art von Zersetzung, welche ich noch bei keiner organischen Substanz wahrgenommen habe. Es verliert anfangs Wasser, und seine Krystalle werden opak; darauf schmilzt es und kocht auf, aber nur an den Stellen, welche unmittelbar die Einwirkung des Feuers empfangen. Die Theile, welche schmel-

zen, zersetzen sich und verschwinden rasch, so dafs die Masse ihr ursprüngliches Ansehen behält, und man die Operation sehr in der Nähe betrachten mufs, um die in Schmelzung begriffenen dünnen Schichten wahrzunehmen. Nach beendigter Destillation findet man einige Spuren eines sehr leichten kohligen Products in der Retorte; alles übrige ist verflüchtigt.

Im Recipienten findet man ein sehr mit kohlensaurem Ammoniak beladenes Wasser, in welchem zugleich eine flockige, schmutzig-weifse Substanz herumschwimmt. Der Retortenhals enthält gewöhnlich Krystalle von kohlensaurem Ammoniak und aufserdem einen dicken Absatz von einer schmutzig-weifsen Substanz. Dieser Absatz, gleichwie die im Wasser herumschwimmende Substanz, ist *Oxamid* Um diefs zu isoliren, rührt man das Ganze mit Wasser an, bringt es auf ein Filtrum und wäscht es mit vielem Wasser. Das Oxamid, welches in der Kälte ganz oder fast unlöslich ist, bleibt auf dem Filtrum.

Im ganzen Laufe der Destillation entwickeln sich Gase; aber diese Gase verändern ihre Natur. Zu Anfange bekommt man Ammoniak, bald nachher Kohlensäure und in der Folge kohlensaures Ammoniak, welches theils sich im Wasser löst, theils im Recipienten krystallisirt, theils sich sogar in Krystallen in den ersten Glocken absetzt, wo es sich offenbar in dem Maafse bildet, als dort die Kohlensäure sich mit dem bereits entwickelten Ammoniak vermischt. Der Kohlensäure ist Kohlenoxydgas beigemengt, anfangs, wie es scheint, in grofser Menge; allein diefs rührt daher, dafs das entwickelte Ammoniak sich der Kohlensäure bemächtigt und das Kohlenoxydgas übrig läfst; denn, wenn alles Ammoniak gesättigt ist, trifft man beide Gase fast in gleichen Volumen an. Zuletzt, gegen das Ende der Destillation, mengt sich diesen beiden Gasen, die eine Zeitlang allein entweichen, noch Cyan in veränderlichen Verhältnissen bei.

Die Destillation des oxalsauren Ammoniaks liefert

demnach: Ammoniak, Wasser, kohlensaures Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Cyan und Oxamid. Das Oxamid bildet einen ziemlich geringen Antheil von diesen Producten; denn von 100 Th. oxalsauren Ammoniaks erhält man nur 4 oder 5 Theile Oxamid.

Um zu zeigen, wie unbestimmt und verworren unsere Kenntnisse über diese Gattung von Reactionen sind, braucht man nur diese Resultate mit denen zu vergleichen, welche sich in allen Lehrbüchern finden. Im Allgemeinen nimmt man an, daſs man bei dieser Destillation erhalte: kohlensaures Ammoniak, ein Sublimat von Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak und einen kohligen Rückstand. Das Oxamid wurde für Oxalsäure oder für oxalsaures Ammoniak gehalten, was schwer begreiflich ist, da ersteres sich nicht merklich in kaltem Wasser löst.

Das Oxamid erscheint als verworren krystallisirte Platten, oder vielmehr als körniger Staub. Hie und da zeigt es gelbliche oder bräunliche Flecke, erzeugt von einer der Azulmin-Säure *) analogen Substanz. Zerrührt und gut ausgewaschen, ist es ein schmutzig-weiſses Pulver, welches der Harnsäure ähnelt und weder Geruch noch Geschmack, noch Wirkung auf die Reagenzpapiere hat.

Das Oxamid ist flüchtig. In einer offenen Röhre gelinde erhitzt, verfliegt es bald und setzt sich in verworrenen Krystallen oder in Pulver auf die Wände der Röhre ab. Bringt man aber das Oxamid in eine Retorte, und versucht es zu destilliren, so verhält es sich ganz anders. In den dem Feuer zunächst liegenden Theilen schmilzt und kocht die Masse, ohne jemals in vollständige Schmelzung überzugehen. Ein Theil des Oxamids sublimirt; allein ein anderer wird zerstört und giebt Cyan, während eine braune, sehr voluminöse und ungemein leichte Kohle zurückbleibt.

In der Kälte ist das Oxamid nicht merklich lösbar im Wasser. Bei 100° C. löst es sich aber darin, und beim Er-

*) Von ihr im 9. Hefte. *P.*

kalten setzt es sich unverändert ab, in Gestalt von Flokken, die ein verworren krystallinisches Ansehen haben.

Ich werde nicht bei den übrigen Eigenschaften des Oxamids verweilen; sie lassen sich aus denen ableiten, welche mir zur Bestimmung der Zusammensetzung dieses Körpers gedient haben.

Da das Oxamid eine stickstoffhaltige Substanz ist, so mufste ich zunächst das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff aufsuchen. Bei Gelegenheit der Analyse von Pflanzenbasen haben wir, Hr. Pelletier und ich, eine Methode angegeben, welche neuerlich von Hrn. Liebig kritisirt worden ist. Das gerechte Vertrauen, welches die Meinungen dieses geschickten Chemikers verdienen, macht es mir zur Pflicht, hier die Thatsachen auseinanderzusetzen, welche ich über diesen Gegenstand zu verschiedenen Malen zu beobachten Gelegenheit fand.

Hr. Pelletier und ich, wir haben gesagt, dafs man, zur genauen Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem Stick- und Kohlenstoff, zwei Gemenge von Kupferoxyd und der zu analysirenden Substanz in die Röhre bringen müsse, eins auf den Boden der Röhre, und eins ein wenig weiter nach vorn. Zuerst zersetzen wir das Gemenge am Boden, und die Gase, die dadurch entstehen, dienen zur Vertreibung der Luft aus den Röhren. Das weiter nach vorne gelegte Gemenge giebt, bei seiner Zersetzung, reine Gase, mittelst welcher man das Verhältnifs zwischen der Kohlensäure und dem Stickstoff bestimmt.

Hr. Liebig giebt einem Verfahren den Vorzug, welches er in Gemeinschaft mit Hrn. Gay-Lussac angewandt hat. Es besteht darin, dafs man vor der Zerlegung den Apparat luftleer macht. Offenbar ist diefs Verfahren gut, allein ich glaube, das unsrige ist nicht schlechter, und sicherlich ist es bequemer.

In der That findet Hr. Liebig im Morphin das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff =1:32, d. h. genau eben so, wie wir es in dem mit Magnesia bereiteten

Morphin gefunden haben. Zwar haben wir dasselbe Verhältnifs, bei dem mit Kali bereiteten Morphin, gleich 1:28 gefunden; allein es ist noch nicht erwiesen, ob dieser Unterschied von der Methode des Analysirens oder von der Bereitungsart dieses Körpers herrührt.

Wie dem auch sey, so werden doch folgende Thatsachen Hrn. Liebig überzeugen, und zugleich die Anomalien erklären, welche derselbe bei Anwendung unseres Verfahren angetroffens hat.

Das Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohle im Oxamid habe ich mittelst des Verfahrens bestimmt, welches ich immer anwandte, und welches Hr. Pelletier und ich bekannt machten. Diefs Verhältnifs ist genau dasselbe, wie das im Cyan, d. h. auf zwei Volumen Kohlensäure bekommt man ein Volum Stickstoff.

Nachdem die Luft mittelst der Verbrennung des ersten Gemenges vertrieben worden war, schritt ich zur Zersetzung des zweiten, und sammelte die Gase in verschiedenen Glocken. Auf 100 Stickgas gab eine 214 Kohlensäure, eine zweite 202, und jede eine andere Menge.

Ich stellte den Versuch von Neuem an und bekam, indem ich die Gase portionenweise auffing, Gemenge, welche, auf 100 Stickgas, 300 Kohlensäure enthielten.

Diese Abweichungen, welche, nach mir, von gleicher Art sind wie die, welche Hr. Liebig bei Gelegenheit seiner Analyse der Hippursäure bemerkt hat, rühren nicht von der Luft in den Röhren her, wie er voraussetzt, sondern von einer schwerer in die Augen fallenden Ursache. Hier nämlich ist nicht der Stickstoff, sondern die Kohlensäure im Ueberschufs. Zwar hatte ich neben den Glokken, welche Kohlensäure in Ueberschufs enthielten, andere, in denen das Stickgas vorwaltete; allein die erwähnten Verhältnisse zeigen, dafs die Luft in den Röhren bei diesen Variationen gar nicht in Betracht kommt *).

*) Die letzten Gasportionen enthalten fast immer Stickgas in Ueberschufs. Ich vermuthe, dafs Hr. Liebig bei seiner Analyse der

Mehrmals habe ich solche Anomalien beobachtet und lange schon in meinen Vorlesungen von ihnen gesprochen. Sie scheinen mir die Folge einer ungleichförmigen Verbrennung der Substanz, vermöge welcher bald Kohlensäure, bald Stickgas vorherrschend wird. Vielleicht erzeugt sich aus der Substanz auch Ammoniak, und in Folge dessen Stickstoff-Kupfer. So viel ist gewiſs, daſs man immer unrichtige Resultate erhält, wenn man einzeln aufgefangene Gasportionen analysirt. Ich habe dieſs mehrmals gesehen, wollte mich aber auf's Neue davon überzeugen, ehe ich auf die Bemerkung des Hrn. Liebig antwortete.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, muſs man sämmtliches Gas, das durch die Verbrennung der Substanz gebildet wird, in einem einzigen Gefäſse sammeln, und an diesem das Verhältniſs des Stickstoffs zum Kohlenstoff bestimmen.

So verfahrend, fand ich für das Oxamid:

Kohlensäure	52	50,6
Stickstoff	26	25,4

das heiſst, das Verhältniſs 2:1, mit einer Genauigkeit, welche von keinem andern Verfahren, wie es auch heiſsen möge, übertroffen werden kann.

Die Analyse, die hierauf in Betreff des Stickstoffs und Kohlenstoffs *) nach den gewöhnlichen Methoden angestellt wurde, gab mir folgende Resultate:

Kohlenstoff 26,95 }
Stickstoff 31,67 } in 100 Theilen.

Sauerstoff und Wasserstoff bestimmte ich nach durchaus strengen Verfahrungsarten, von denen ich zeigen werde, daſs

Hippursäure mit dieser gearbeitet hat, weil er sie für reiner als die ersten hält.

*) 0,3 Grm. Oxamid, bei 100° C. getrocknet, gaben bei einem Versuch 249 Cubikcentimeter feuchtes Gas bei 20° C. und $0^m,753$. Bei einem zweiten Versuch, mit Oxamid von einer anderen Destillation angestellt, waren die Resultate bis auf ein halbes Cubikcentimeter dieselben.

dafs man sie, wenn nicht allgemein, doch wenigstens ziemlich häufig auf Analysen organischer Stoffe anwenden kann.

In einen grofsen Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure gebracht, scheint das Oxamid in der gewöhnlichen Temperatur Nichts auszugeben; allein in der Wärme löst es sich anfangs, und dann haucht es Gase in Menge aus. Sorgfältig gesammelt, haben diese mir nur Kohlensäure und Kohlenoxyd dargeboten, ohne die geringste Spur von Cyan, und zwar in folgendem Verhältnisse:

Kohlensäure	33,5	37
Kohlenoxyd	33,5	37.

Die genannten Gase haben sich demnach in dem Verhältnisse 1:1 gebildet.

Zur Auffindung des Stickstoffes mufste man den Rückstand untersuchen. Demnach wurde die angewandte Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und darauf mit Kali gesättigt. Es machte sich bald eine beträchtliche Ammoniakentwicklung bemerkbar, zum Beweise, dafs sich schwefelsaures Ammoniak gebildet hatte.

Das Oxamid bildet also, unter der Einwirkung der Schwefelsäure, Ammoniak, welches sich mit dieser Säure verbindet, so wie Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche entweichen.

Ich habe mich überzeugt, dafs sich weder schweflige Säure noch Wasserstoffgas entwickelt.

Mit concentrirter Kali-Lauge in grofsem Ueberschufs und unter fortgesetztem Sieden behandelt, entwickelt das Oxamid eine grofse Menge Ammoniak. Der Rückstand, mit Salpetersäure gesättigt, fällt die Kalk- und Bleisalze, wie oxalsaures Kali. Der in Bleisalzen gebildete Niederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht und, nach dem Aussüfsen, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, das Schwefelblei abgesondert und die Flüssigkeit eingedampft, worauf sie Krystalle von Oxalsäure lieferte.

Durch das Kali bilden sich also oxalsaures Kali und Ammoniak.

Ich wollte sehen, ob sich, aufser der Oxalsäure, nicht auch Kohlensäure bilde, und behandelte demnach das Oxamid mit einer Kali-Lauge, deren Gehalt an Kohlensäure ich sehr sorgfältig bestimmt hatte. Allein nach der Reaction lieferte sie mir genau eben so viel Kohlensäure wie zuvor.

Alle diese Resultate schienen mir, ich bekenne es, dafür zu sprechen, dafs das Product, mit dem ich gearbeitet hatte, nichts anderes als oxalsaures Ammoniak in einem besonderen, den Pyrophosphaten analogen Zustand war. Da es jedenfalls Aufmerksamkeit verdiente, so suchte ich die Frage, durch alle mir möglichen Mittel, zu entscheiden.

Das oxalsaure Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser löslich, das Oxamid nur sehr unbedeutend. Ersteres zersetzt sich über dem Feuer, Letzteres verfliegt. Jenes zerlegt die Kalksalze, Dieses ist in siedender Lösung ohne Wirkung auf sie. Unterschiede sind also zweifelsohne da, allein diese Eigenschaften könnten sich auch bei den Pyro-Oxalaten finden.

Andrerseits zerlegt das Kali das Oxamid in oxalsaures Kali und Ammoniak, und ähnlich würde ohne Zweifel dessen Wirkung auf das oxalsaure Ammoniak seyn. Schwefelsäure verwandelt das Oxamid in schwefelsaures Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd, und so würde sie auch auf das oxalsaure Ammoniak wirken; alles Aehnlichkeiten, welche, man mufs es gestehen, anscheinend im Stande sind, die Frage zu entscheiden.

Um alle Ungewifsheiten zu heben, verglich ich die Zusammensetzung des oxalsauren Ammoniaks, dasselbe als trocken gedacht, mit der des Oxamids auf eine Weise, welche, ich glaube, keinen Zweifel hinsichtlich der Resultate übrig lassen kann:

Im Oxamid findet man Kohlenstoff und Stickstoff in

dem Verhältnisse 2 : 1. Gleiches gilt vom oxalsauren Ammoniak.

100 Theile Oxamid enthalten 26,95 Kohlenstoff, 100 Theile trocknes oxalsaures Ammoniak nur 22,6. Ersteres enthält in 100 Th. 31,67 Stickstoff, Letzteres 26,6.

Ich habe die Menge des Ammoniaks, welche man durch Kali aus 100 Theilen Oxamid erhalten kann, genau bestimmt. Zu dem Ende brachte ich das Oxamid auf den Boden einer Röhre, legte einige Glasstückchen darauf, füllte das Uebrige mit Stücken von Kali, und bog nun die Röhre so, dafs sie mit ihrem Ende unter eine Glocke voll Quecksilber gesteckt werden konnte. Ich erhitzte nun einige der Stücke vom Kali, damit dieses schmolz und so zum Oxamid gelangte. Das entweichende Gas wurde aufgefangen; ich fügte demselben Alles, was in der Röhre geblieben war, hinzu, und zog davon die Luft des Apparats ab.

100 Theile trocknes oxalsaures Ammoniak würden 32 Ammoniak gegeben haben; aus 100 Theilen Oxamid erhielt ich 35 dieses Gases.

In der Annahme endlich, dafs das trockne oxalsaure Ammoniak sich in schwefelsaures Ammonick, Kohlensäure und Kohlenoxyd verwandeln könne, würde man die Kohlensäure und das Kohlenoxyd zu gleichen Volumen erhalten. Eben so ist auch das Verhältnifs zwischen diesen beiden Gasen beim Oxamid.

Allein 100 Theile oxalsaures Ammoniak würden gegeben haben:

41,4 Kohlensäure
26,3 Kohlenoxyd
―――――
67,7.

Das Oxamid dagegen lieferte in mehreren Analysen *):

*) In einer von ihnen gaben 0,200 Oxamid an feuchtem Gase 109 Cubikcentimeter, bei 16° C. und 0m,765. Hieraus findet man durch Rechnung: 26,95 Kohlenstoff in 100 Oxamid, was durch die Analyse mit Kupferoxyd bestätigt wird.

49,25 Kohlensäure
31,45 Kohlenoxyd

80,70.

Die Behandlung mit Schwefelsäure wurde in Röhren vorgenommen, wie man sie zu dem Apparat anwendet, mittelst dessen man die Gase bei organischen Analysen mifst.

Man bekommt demnach aus 100 Theilen Oxamid:

26,95 Kohlenstoff
31,67 Stickstoff
54,70 Sauerstoff
6,30 Wasserstoff

119,62.

Um dieses Resultat zu berichtigen, mufs man es auf Atome zurückführen. Es ist aus dem Vorhergehenden klar, dafs 100 Th. Oxamid in solchen Verhältnissen Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd liefern, dafs daraus 120 Th. trocknes oxalsaures Ammoniak gebildet werden würden. Letzteres wird repräsentirt durch:

4 Vol. Kohlenstoff
3 — Sauerstoff
6 — Wasserstoff
2 — Stickstoff.

Weder die Schwefelsäure noch das Kali konnte Kohlenstoff oder Stickstoff hergeben; beide aber konnten, vermöge des in ihnen enthaltenen Wassers, Sauerstoff und Wasserstoff liefern. Angenommen, dafs dem so sey, so müssen wir von dem erhaltenen Producte 19,62 Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse der Wasserbildung abziehen. Es bleiben demnach:

26,95 Kohlenstoff
31,67 Stickstoff
36,79 Sauerstoff
4,59 Wasserstoff

100,00 Oxamid.

Diese Zahlen fallen, so zu sagen, mit den folgenden zusammen:

4 Vol.	Kohlenstoff	=150,66	. .	27,08
2 —	Stickstoff	=170,02	. .	32,02
2 —	Sauerstoff	=200,00	. .	36,06
4 —	Wasserstoff	= 25,00	. .	4,54
		552,68.		100,00.

Das Oxamid kann also, nach Belieben, betrachtet werden entweder als eine Verbindung von Cyan und Wasser, oder als eine von Stickstoffoxyd und Doppelt-Kohlenwasserstoff, oder endlich als eine Verbindung vom Kohlenoxyd und einem vom Ammoniak verschiedenen Hydrogenazotür. Wie dem auch sey, so erhält man doch, wenn man 2 Vol. Wasserdampf hinzufügt, trocknes oxalsaures Ammoniak, und so scheinen auch Schwefelsäure und Kali auf diesen Körper zu wirken *).

Schliefslich will ich noch meine Meinung über die Natur dieses Körpers und die daraus fliefsenden Vermuthungen anführen.

Man kann das Kohlenoxyd als einen dem Cyan ana-

*) Das Oxamid hat eine solche Zusammensetzung, dafs sich seine Bildung sehr leicht erklärt. Man hat nämlich $C^2O^3 + H^6N^2 = H^2O + C^2O^2H^4N^2$. Andrerseits aber kann sich auch das oxalsaure Ammoniak ganz leicht in kohlensaures Ammoniak und Kohlenoxyd verwandeln; denn $C^2O^3 + H^6N^2 = (CO^2 + H^6N^2) + CO$. Diese letztere Reaction ist freilich niemals einfach, weil sich, so wie man das oxalsaure Ammoniak erhitzt, Ammoniak entwickelt, so dafs die Reaction hierauf bei einem sauren oxalsauren Ammoniak eintritt, dessen überschüssige Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfallen mufs. Diese Ammoniakentwicklung ist ohne Zweifel die Ursache, dafs so wenig Oxamid entsteht. [Da eine Zeichensprache nur dann von Nutzen seyn kann, wenn man sich immer einer und derselben bedient, so habe ich hier, wie auch schon sonst bei andern Gelegenheiten, die Coëfficienten und Symbole gemäfs der in diesen Annalen bisher allgemein befolgten Berzelius'schen Bezeichnung abgeändert. Was hier *C* ist, ist C^2 bei Dumas und den französischen Chemikern, die auch den Stickstoff nicht mit *N*, sondern mit *Az* bezeichnen. (*P.*)].

logen Körper betrachten. Darnach könnte das Oxamid eine Verbindung von Kohlenoxyd und Hydrogenazotür seyn, worin Ersteres die positive, und Letzteres die negative Rolle spielen würde. Man weiſs nämlich, daſs, wenn eine binäre Verbindung sich der Elemente des Wassers bemächtigt, immer der positive Bestandtheil den Sauerstoff, und der negative den Wasserstoff an sich reiſst. Sieht man das Oxamid als ein *Hydrazotüre von Kohlenoxyd* an (daſs mir dieser Ausdruck erlaubt sey), so nimmt das Hydrazotür Wasserstoff aus dem Wasser auf und bildet Ammoniak, während das Kohlenoxyd den entsprechenden Sauerstoff zu sich nimmt und Oxalsäure erzeugt.

Ich bemerke, daſs es demnach drei Hydrogenazotüre geben würde, nämlich:

1 V. Stickstoff und 2 V. Wasserstoff . . im Oxamid
1 - - - 3 - - - im Ammoniak
1 - - - 4 - - - in den Amalgamen von Seebeck.

Unter den mehr oder weniger evidenten Muthmaſsungen, zu welchen das Oxamid Veranlassung geben kann, werden die Chemiker nicht ermangeln, die folgenden zu machen.

Denkt man sich das Oxamid verbunden mit einer Proportion Wasser, so bietet es die Zusammensetzung des oxalsauren Ammoniaks dar, ohne daſs es doch oxalsaures Ammoniak ist. Es steht zu glauben, daſs Harnstoff und cyanigsaures Ammoniak eine verwandte Molecularmodification darbieten.

Viele Thierstoffe, wie Eiweiſs, Gallerte, Faserstoff u. s. w., verhalten sich gegen Kali wie das Oxamid. Die Harnsäure nähert sich ihm sehr, eben so die, neulich von Hrn. Liebig entdeckte, Hippursäure. Alle diese Körper haben mit dem Oxamid, so charakteristische Eigenschaften gemein, daſs ich mich habe damit beschäftigen müssen,

sie mit diesem neuen Producte zu vergleichen. Ich werde bald die Resultate davon bekannt machen *).

III. *Ueber die Zusammensetzung des Harnstoffs; von Hrn. J. Dumas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 273.)

Alle Chemiker haben Hrn. Wöhler's glänzender Entdeckung der künstlichen Harnstoff-Bildung Beifall gezollt, und ich selbst habe mehr als irgend Jemand den aufrichtigen Wunsch gehegt, das Princip derselben auf analoge Fälle angewandt zu sehen. Gewissermafsen mit Bedauern gebe ich daher heute einige Thatsachen, die den Gesichtspunkt, durch welchen Hr. Wöhler so glücklich geleitet ward, verändern können.

Die Analogie, welche ich zwischen dem Oxamid und dem Harnstoff bemerkt zu haben glaubte, veranlafste mich, Letzteren der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und von Kali auszusetzen. Die Resultate, welche ich beobachtet habe, sind so sauber, dafs sie zugleich dazu dienen können, die von mir über das Oxamid aufgestellten Sätze zu bestätigen, und die Ideen über die Zusammensetzung des Harnstoffs zu festzustellen.

Ueber die Zusammensetzung des Harnstoffs, was die Natur und das Verhältnifs seiner Bestandtheile betrifft, kann nicht die mindeste Ungewifsheit obwalten. — Prout, Bérard und ich selbst, haben ihn analysirt und übereinstimmende Resultate erhalten, wenn man von einem Fehler im Wasserstoffgehalte absieht, den wir, Bérard und ich, begingen, und den Prout zu vermeiden wufste. Von der vortrefflichen Analyse dieses letzteren

*) Man sehe den folgenden Aufsatz. P.

Chemikers ausgehend, findet man für die Zusammensetzung des Harnstoffs:

4 At.	Stickstoff	354,0	oder 46,9
2 -	Kohlenstoff	150,0	19,9
8 -	Wasserstoff	50,0	6,6
2 -	Sauerstoff	200,0	26,6
		754,0.	100,0.

Nachdem es Hrn. Wöhler gelungen war, Harnstoff durch Verbindung von cyaniger Säure mit Ammoniak hervorzubringen, schien der Schlufs ziemlich natürlich, dafs der Harnstoff nichts anderes als wasserhaltiges cyanigsaures Ammoniak sey. Die Zusammensetzung des Harnstoffs wird alsdann durch die Formel $N^2C^2O + N^2H^6 + H^2O$ ausgedrückt *), welche mit dem obigen Verhältnifs übereinstimmt. Hr. Wöhler hat die Möglichkeit, Harnstoff durch Verbindung seiner cyanigen Säure mit Ammoniak zu bilden, aufser Zweifel gesetzt, jedoch Alles, was den Zustand der Elemente in der einmal zu Stande gekommenen Verbindung betrifft, in Ungewifsheit gelassen.

Die Chemiker mögen aus den Versuchen, die ich jetzt anführen werde, bis Weiteres beliebige Schlüsse ziehen; doch wird die dadurch erwiesene Analogie zwischen dem Harnstoff und dem Oxamid sicher ihre Aufmerksamkeit erregen.

Ich behandelte Harnstoff siedend mit concentrirter Schwefelsäure. Es entwickelte sich vollkommen reine Kohlensäure, und es blieb viel schwefelsaures Ammoniak mit Ueberschufs von Säure zurück.

0,300 Harnstoff in schönen Krystallen gaben, mit Schwefelsäure, 112 Cubikcentimeter trockner Kohlensäure bei 0° und $0^m,760$, entsprechend 19,9 Kohlenstoff auf 100 Harnstoff.

*) Aus den bereits S. 485. angeführten Gründen, habe ich auch hier in den Dumas'schen Formeln C^2 in C^1 und *Az* in *N* verwandelt. *P.*

Was die Wirkung des Kali's betrifft, so habe ich nie zu einem so scharfen Resultate gelangen können. Es entwickelt sich immer Ammoniak in Fülle; allein ich habe auf keine Weise so viel daraus gewinnen können, dafs die Gesammtheit des Stickstoffs dadurch repräsentirt worden wäre. Ich bin indefs diesem Punkte so nahe gekommen, dafs der Unterschied von keinem Belange für die Schlüsse in dieser Notiz seyn kann.

Ich wandte anfänglich gewöhnliches Kalihydrat an; allein das entweichende Wasser machte immer eine Quantität des Ammoniaks verschwinden, so dafs die Resultate bei jedem Versuch anders ausfielen. Ich nahm daher meine Zuflucht zum geglühten Kalihydrat; allein dann ging die Vermengung des Kali's mit dem Harnstoff, die nur durch Schmelzung zu bewerkstelligen war, so langsam vor sich, dafs immer ein Theil des Harnstoffs durch die Hitze zersetzt ward, ohne dafs das Kali auf ihn wirkte. Indefs repräsentirte das erhaltene Ammoniak zum wenigsten $\frac{9}{10}$ des Stickstoffs.

Zum Behufe dieses Versuchs brachte ich den Harnstoff mit dem geglühten Kali in eine Retorte, füllte den Hals der Retorte ebenfalls mit Kali-Stücken, und bog nun diesen so, dafs er unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke gesteckt werden konnte. Beim Beginne des Versuchs erwärmte ich den Bauch der Retorte sehr gelinde. Die Substanz gerieth in Schmelzung, und entwickelte Ammoniak in so grofser Menge, dafs sie sich mehrmals mit Gewalt aufblähte. Die Entwicklung hörte nicht eher auf, als bis die Retorte beinahe rothglühend geworden war.

0,300 Harnstoff lieferten auf diese Weise 214,8 Cubikcentimeter Ammoniakgas, bei 0° und $0^m,760$ entsprechend 45,3 Stickstoff auf 100 Harnstoff.

Ich bin überzeugt, dafs man, durch ein sorgfältiges Studium der Anstellungsweise dieses Versuchs, für den Stickstoff zu einem eben so scharfen Resultat wie für den Kohlenstoff gelangen werde; da es indefs mein Zweck

nicht war, eine Analyse des Harnstoffs anzustellen, so konnte ich mich mit dem obigen Resultate begnügen. Es ist in der That hinlänglich, um anzunehmen, dafs durch die Einwirkung des Kali's aller Stickstoff in Ammoniak verwandelt werde. Es bildet sich demnach kein anderes stickstoffhaltiges Product. Im Rückstande hatte ich nur kohlensaures Kali gefunden und keine Spur von Cyankalium. Eben so wie die Schwefelsäure verwandelt also das Kali die Elemente des Hanrstoffs in Ammoniak und Kohlensäure.

Durch diese beiden Reactionen zog ich demnach aus 100 Theilen Harnstoff:

In der Kohlensäure .	19,9	Kohlenstoff
	52,9	Sauerstoff.
Im Ammoniak . . .	45,3	Stickstoff
	9,6	Wasserstoff.
	127,7.	

Durch Rechnung würde man finden:

In der Kohlensäure .	19,9	Kohlenstoff
	52,9	Sauerstoff.
Im Ammoniak . . .	46,9	Stickstoff
	10,0	Wasserstoff.
	129,7.	

Die Resultate weichen, wie man sieht, wenig von einander ab, und der Unterschied erstreckt sich nur auf das Ammoniak.

Beim blofsen Anblick der entwickelten Gasvolume, 112 Kohlensäure und 214 Ammoniak, sieht man, dafs sie in dem Verhältnifs 1:2 stehen, also in demselben, worin sie das gewöhnliche basisch-kohlensaure Ammoniak bilden. Wenn man aber von diesem die Bestandtheile des Harnstoffs abzieht, so bleiben Sauerstoff und Wasserstoff genau in dem Verhältnifs der Wasserbildung übrig. Denn

Basisch-kohlensaures Ammoniak = $N^4H^{12}C^2O^4$
Harnstoff . . . . = $N^4H^8\ C^2O^2$

Wasser . . . . $H^4\ \ O^2$,

woraus folgt, dafs ein Atom Harnstoff, um in kohlensaures Ammoniak überzugehen, zwei Atome Wasser aufnimmt. 754 Harnstoff nehmen also 225 Wasser auf, oder 100 Harnstoff nehmen 29,8 Wasser auf, was mit der, durch den Versuch gefundenen, Gewichtsvermehrung übereinstimmt.

Das Oxamid und der Harnstoff gehören also zu einer Klasse von Thierstoffen, welche unwiderleglich die Eigenschaft besitzt, das Wasser unter dem Einflufs von Kali und Schwefelsäure zu zersetzen, um Ammoniak und Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs zu bilden.

Ich will die Betrachtungen nicht wiederholen, die mich zu der Annahme geführt haben, dafs das Oxamid eine Verbindung von nachstehender Form ist:

$$C^2O^2 + H^4N^2.$$

Wendet man dieselbe Ansicht auf den Harnstoff an, so sieht man, dafs dieser durch die Formel:

$$C^2O^2 + 2H^4N^2$$

ausgedrückt werden kann. Es folgt daraus, dafs das Oxamid und der Harnstoff angesehen werden können als Verbindungen von Kohlenoxyd und einem besonderen Hydrogenazotür, von welchem letzteren der Harnstoff doppelt so viel als das Oxamid enthält *). Es ist daraus

*) Es sey mir hier die Bemerkung erlaubt, dafs die Zusammensetzung des Harnstoffs, abgesehen von ihrer Beziehung zu der des Oxamids, auf welche ich bereits im vorigen Bande dieser Annalen S. 629. aufmerksam machte, noch eine andere Hypothese gestattet, die, selbst wenn sie für den gegenwärtigen Fall nicht bewährt gefunden würde, einige Beachtung zu verdienen scheint. Der Harnstoff nämlich, den Dumas als eine Verbindung von

$$C^2O^2 + 2H^4N^2$$

von Kohlenoxyd und seinem Hydrogenazotür ansieht, läfst sich auch als

$$C^2N^2 + H^4N^2 + H^4O^2$$

leicht zu ersehen, weshalb das Kohlenoxyd beim Oxamid in Oxalsäure, und beim Harnstoff in Kohlensäure übergeht. Der Zufall will, dafs die beiden von mir untersuchten Substanzen zwei schon bekannte Säuren des Kohlenstoffs geben; allein diese Wirkungsweise wird auch zur Entdeckung neuer Säuren führen.

Es ist, wie ich glaube, wohl klar, dafs das Oxamid und der Harnstoff in Beziehung zu einander stehen, und dafs die Annahmen, die für einen dieser Körper gemacht sind, auch Anwendung auf den andern finden. Man kann zwar den Harnstoff als cyanigsaures Ammoniak betrachten, allein diese Ansicht pafst nicht auf das Oxamid, dessen Zusammensetzung unmöglich auf eine analoge Art dargestellt werden kann, da Kohlenstoff und Stickstoff bei ihm in gleichem Verhältnisse wie im Cyan stehen, ohne Stickstoff im Ueberschufs.

Betrachtet man dagegen den Harnstoff auf meine Weise, so bietet sich zwischen ihm und dem Ammoniak

als eine wasserhaltige Verbindung von Cyan mit jenem Azotür betrachten. Diese Ansicht setzt voraus, dafs das Ammoniak eine Verbindung von jenem Azotür, als Radical, mit Wasserstoff sey, und dafs dieser Wasserstoff mit dem Sauerstoff der cyanigen Säure zu Wasser zusammentrete, wozu er gerade in hinlänglicher Menge da ist. Diese Hypothese ist die Umkehrung der Theorie der Wasserstoffsäuren; man wird sie die Theorie der Wasserstoffbasen nennen können, wenn es dereinst gelingt, zum Ammoniak noch mehrere Glieder dieser Klasse von Verbindungen zu entdecken und die Radicale derselben zu isoliren, was zunächst für das Dumas'sche Hydrogenazotür sehr wünschenswerth seyn würde. Ich hatte mir diese Ansicht von der Zusammensetzung des Harnstoffs gebildet ehe mir die im obigen Aufsatz ausgesprochenen Ideen von Dumas bekannt waren, mufs aber bekennen, dafs ich vor der Hand keinen grofsen Werth auf sie lege, da sie, eben so wenig wie die Dumas'sche Ansicht, eine genügende Erklärung von den räthselhaften Erscheinungen der trocknen Destillation des Harnstoffs und von andern noch nicht öffentlich bekannt gemachten Thatsachen liefert. Beide Ansichten können indefs als Leitfaden zu einer Reihe interessanter Versuche dienen. *P.*

noch eine andere merkwürdige Analogie dar. Das oxalsaure Ammoniak, in dem es Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse der Wasserbildung verliert, kann sich in Oxamid verwandeln. Es ist leicht zu ersehen, dafs das basisch-kohlensaure Ammoniak durch denselben Procefs Harnstoff geben würde. Es wäre möglich, diefs durch einen Versuch zu erweisen.

Es ist nicht überflüssig zu bemerken, dafs das Hydrogenazotür, dessen Existenz ich geneigt bin im Oxamid und im Harnstoff anzunehmen, dieselbe Zusammensetzung hat wie das Phosphorwasserstoffgas im Maximo von Phosphor nach meinen Versuchen, welche durch die zahlreichen Arbeiten des Hrn. H. Rose nicht widerlegt worden sind.

Welche Folgerung man aus dieser Notiz auch ziehen will, so beweist sie doch, dafs der Harnstoff sich zum basisch-kohlensauren Ammoniak verhält, wie das Oxamid zum oxalsauren Ammoniak. Ich habe mir vorgenommen, bald zu zeigen, dafs es andere analoge Typen giebt, um welche sich alle organische Substanzen ordnen.

IV. *Untersuchungen über das Knallgold; von Hrn. J. Dumas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 167.)

Schon vor sehr langer Zeit hat Basilius Valentinus die merkwürdigen Eigenschaften des Knallgoldes kennen gelehrt, und wenn man bedenkt, dafs fast alle Chemiker sich mit der Untersuchung dieser und analoger Substanzen beschäftigt haben, so darf man sich wohl wundern, dafs die Zusammensetzung des Knallgoldes noch nicht bekannt ist.

Man hat über die Natur des Knallgoldes und der analogen Substanzen zwei sehr abweichende Hypothesen aufgestellt.

Nach der ersten und ältesten seit Lavoisier, denn es wäre unnütz weiter zurückzugehen, setzt man voraus, dafs das Knallgold eine Verbindung von Ammoniak und Goldoxyd sey. Seine Eigenschaft, zu verpuffen, erklärt sich dann leicht durch die geringe Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Goldoxyd, und dessen starke zum Wasserstoff. Man nimmt also an, dafs der Sauerstoff des Goldoxyds sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser verbinde, und dafs der Stickstoff, wie das Gold, frei werde. Die plötzliche Ausdehnung des Wasserdampfes und des Stickgases giebt eine genügende Erklärung von der Detonation des Knallgoldes.

Die Wasserbildung, welche man als so leicht bei Zersetzung dieser Verbindung annimmt, hat einigen Chemikern so wahrscheinlich geschienen, dafs sie einen Gehalt von Sauer- und Wasserstoff in derselben für nicht möglich hielten. Sie glaubten, dafs, so wie Goldoxyd und Ammoniak in Berührung kämen, sich auch gleich aus dem Sauerstoff des Ersteren und dem Wasserstoff des Letzteren Wasser bilde, wonach denn das Knallgold eine Verbingung von Stickstoff und Gold, ein wahres Goldazotür seyn würde. Diefs ist die Meinung, bei der Hr. Serullas in einer kürzlich bekannt gemachten gründlichen Abhandlung hinsichtlich analoger Verbindungen stehen geblieben ist *).

Schon seit langer Zeit habe ich in meinen Vorlesungen eine andere Meinung über die Natur dieser Körper ausgesprochen.

Man weifs gegenwärtig unzweifelhaft, dafs die Metalle durch ihre Vereinigung mit nicht metallischen Körpern stets Verbindungen geben, die gegen einander die Rolle von Basen oder von Säuren spielen.

*) Man sehe diese Annal. Bd. 93. S. 318. P.

In der Anwendung dieser Betrachtungsweise auf das Knallgold, wird man durch eine klare und unzweideutige Analogie geleitet, nämlich durch das von den HH. Gay-Lussac und Thénard entdeckte ammoniakalische Kaliumazotür. Man kann gegenwärtig in dieser Verbindung nichts anderes als ein Doppel-Azotür von Kalium und Wasserstoff erblicken, in welchem das Kaliumazotür wahrscheinlich die Rolle der Säure gegen das Wasserstoffazotür spielt.

Diese Verbindung ähnelt also dem wasserstoffschwefligen Schwefelkalium, welches ein Doppel-Sulfür von Wasserstoff und Kalium ist, so wie mehreren analogen, jetzt wohlbekannten Verbindungen.

Wenn es ein Doppel-Azotür von Kalium und Wasserstoff giebt, so ist es wahrscheinlich, dafs das Goldazotür die Rolle einer Säure spielt, und aus diesem Grunde fähig ist, sich mit dem Ammoniak zur Bildung eines ammoniakalischen Azotürs zu verbinden.

Indem wir also ganz die Ansicht der Chemiker theilen, welche annehmen, Ammoniak und Goldoxyd wirken so auf einander, dafs daraus ein Goldazotür und Wasser entstehen, finden wir uns zu der wichtigen Abänderung geführt, dafs wir noch annehmen, das Goldazotür verbinde sich mit Ammoniak.

Wir haben also drei Hypothesen über die Natur des Knallgoldes. Die erste, welche gewissermafsen mit der Chemie von Lavoisier entstanden ist, betrachtet es als ein Ammoniür, d. h. als eine Verbindung von Ammoniak und Goldoxyd. Die zweite kam auf, als die Theorie der Wasserstoffsäure bekannt wurde, und als die Analogie, die, was die Zusammensetzung betrifft, zwischen dem Ammoniak- und den Wasserstoffsäuren vorhanden ist, die Aufmerksamkeit erregte. Man erblickte in dem Knallgolde ein Azotür, wie man in dem Producte aus der Reaction von Goldoxyd und Chlorwasserstoffsäure ein Chlorür erblickt hatte. Die dritte endlich, geknüpft wie

sie ist an die grofse Analogie, welche die heutige Chemie zwischen den Oxyden und allen Verbindungen der Metalle mit unmetallischen Körpern erkennt, konnte nur erst in gegenwärtiger Zeit entstehen. Sie betrachtet das Knallgold als einen den Salzen analogen Körper, worin das Goldazotür die Rolle der Säure und das Ammoniak die Rolle der Base spielt.

Um zu einer strengen Lösung dieser interessanten Aufgabe zu gelangen, konnte ich nicht bei Versuchen mit Reagentien stehen bleiben. Es bedurfte einer absoluten Analyse. In der That müssen das Ammonitür, das Azotür und das ammoniakalische Azotür sich fast auf gleiche Weise gegen die verschiedenen Agentien verhalten und zu denselben Producten Anlafs geben, obgleich ihre innere Natur sehr verschieden ist.

Ich untersuchte zunächst das Knallgold, welches durch Zersetzung des Goldchlorürs mit einem Ueberschufs von Ammoniak bereitet worden war. Der Niederschlag, nachdem er auf ein Filtrum gebracht und durch Abgiefsen gewaschen war, wurde bei 100° auf einem Wasserbade mit grofser Sorgfalt getrocknet.

Ich habe mich überzeugt, dafs, wenn man das Knallgold jäh bis 143° C. erhitzt, es immer mit seiner gewohnten Heftigkeit verpufft. Ich habe versucht, die Producte der Explosion aufzufangen. Das Knallgold mit Kieselerde im zarten Staube vermengt und in einer Glasröhre gelinde erhitzt, zersetzt sich mit Decrepitation, und oft mit solcher Explosion, dafs die Gefäfse zerschmettert werden, und man sehr grofsen Gefahren ausgesetzt ist, wenn man nicht alle in dergleichen Fällen üblichen Vorsichtsmafsregeln ergreift.

Ich habe niemals auf diese Weise mit so grofsen Mengen Knallgold arbeiten können, dafs ich ein entscheidendes Resultat bekommen hätte.

Nicht glücklicher war ich, als ich versuchte aus einer Beobachtung von Bergmann Nutzen zu ziehen, ob-

obgleich sie ganz wahr ist. Nach diesem berühmten Chemiker, dem wir die beste der vorhandenen Arbeiten über das Knallgold verdanken, würde es hinreichand seyn, dasselbe einer sehr lang anhaltenden Wärme auszusetzen, um ihm seine Detonationsfähigkeit zu nehmen. Wenn man das Knallgold einige Stunden lang in der Temperatur 100° erhält, wird es dergestalt detonirend, dafs man es kaum berühren kann. Es ist dann in seiner Zusammensetzung geändert, allein ich habe es in diesem Zustande nicht analysiren können. Wenn man es einer stärkeren Hitze aussetzt, verhält es sich ganz anders, wie es auch Bergmann gesehen hat. Gewifs ist, dafs, wenn man das Knallgold einige Stunden lang bis 130° C. erhitzt, und darauf seine Temperatur eben so lange bis 140° C. erhöht, man es dann bis 150° oder 160° erhitzen kann, ohne dafs es detonirt. Verlängert man so die Erwärmung bei jedem Temperaturintervall, dem man es aussetzt, so kann man es zuletzt rothglühen, ohne dafs es explodirt. Es ble.. alsdann nur metallisches Gold zurück.

Könnte man die entweichenden Producte auffangen, so würde es anscheinend leicht seyn, diese Eigenschaft zu einer Analyse des Knallgoldes zu benutzen. Allein da das Atomengewicht des Goldes sehr grofs ist, und das der übrigen Substanzen, die etwa im Knallgold vorhanden sind, dagegen sehr klein, so müfste man mit einer ziemlich grofsen Masse arbeiten, um ein genaues Resultat zu erhalten. Der Versuch, der mit einigen Milligrammen Gold sehr leicht gelingt, wird aber bei einigen Decigrammen sehr gefährlich. Es treten furchtbare Explosionen ein, und die unaufhörliche Sorgfalt, welche erforderlich ist, um den Apparat in der beabsichtigten Temperatur zu erhalten, machen diese Versuche so gefährlich, dafs es nicht räthlich ist, sich mit ihnen einzulassen.

Betrachtete ich das Knallgold als ein Ammoniür oder als ein Azotür, so glaubte ich nur von der Wirkung des Chlors eine strenge und ausführbare Analyse erwarten zu

dürfen; betrachtete ich es aber als ein ammoniakalisches Goldazotür, so schöpfte ich die Hoffnung, dafs die leicht reducirbaren Oxyde mir eine Analyse erlauben würden.

Aufgemuntert durch den Erfolg, mit welchem die HH. Gay-Lussac und Liebig das Kupferoxyd zur Analyse des Knallsilbers anwandten, machte ich Gemenge von Knallgold und Kupferoxyd, und ich hatte die Genugthuung, dafs die Zersetzung immer ohne Explosion vor sich ging. Wenn das Gemenge recht innig gemacht ist, verhält es sich über dem Feuer wie ein Gemenge von Kupferoxyd und irgend einer organischen Substanz. Ist es weniger gut bereitet, so geschieht die Zersetzung des Knallgoldes unter Verknisterung; allein diese geht in keinem Falle so weit, dafs der Versuch gestört würde. Ich habe bei Anwendung dieses Verfahrens niemals eine Explosion erlebt, weder beim Mengen der Substanzen, noch beim Erhitzen des fertigen Gemenges.

Ich habe daher das Knallgold analysiren können, wie wenn ich es mit einer thierischen Substanz zu thun hätte. Zu dem Ende mischte ich das Knallgold mit dem 20- bis 30fachen seines Gewichtes an Kupferoxyd, und brachte das Gemenge in eine Glasröhre. Bei dem ersten Versuch füllte ich diese Röhre mit Kupferspänen; späterhin liefs ich diese aber fort. Es bildete sich kein Stickstoffoxyd. Das Kupfer bringt die Unbequemlichkeit mit sich, dafs man, um dessen Oxydation und das Verschwinden der kleinen Sauerstoffmenge in der Luft der Röhren zu verhindern, den Apparat vor dem Versuch mit Kohlensäure füllen mufs. Diese Fehlerquelle durfte hier, wegen der erhaltenen geringen Gasmenge, nicht vernachläfsigt werden. Das Gemenge wurde nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt und die Gase in dem gewöhnlichen Apparat zu organischen Analysen gesammelt.

Wenn das Gemenge schlecht bereitet ist, entstehen kleine Explosionen oder vielmehr Decrepitationen. In diesem Falle entwickelt sich Ammoniakgas und oft in-

solcher Quantität, dafs man sich unmöglich darin täuschen kann.

Die Versuche des Hrn. Despretz über die Reaction des Ammoniaks auf das Kupfer beweisen, dafs bei ziemlich hoher Temperatur ein Kupferazotür existiren kann. Bei Glasröhren ist man hinsichtlich der Temperatur so beschränkt, dafs möglicherweise das Ammoniak, durch Einwirkung auf das Kupferoxyd, Wasser und Kupferazotür bilden könnte *). Ich habe gesucht diesen Zweifel zu heben und mich gegen diese Fehlerquelle sicher zu stellen.

Ich nahm daher, statt des Kupferoxyds, sehr reines Massicot. Dieses war durch Glühen von krystallisirtem essigsauren Bleioxyd bereitet. So dargestellt enthält es zwar immer eine mehr oder weniger beträchtliche Menge metallischen Bleies; allein die Gegenwart dieses kann den Versuch nicht stören.

Ich wage es zwar nicht ganz bestimmt auszusprechen, mufs aber doch sagen, dafs das Massicot mir immer etwas mehr Gas als das Kupferoxyd geliefert hat, und dafs die Mengen bei den verschiedenen Versuchen gleichförmiger waren.

100 Theile Knallgold gaben übrigens 9,7 und 9,9 Stickstoff; diefs entspricht dem Maximum, welches das Kupferoxyd lieferte.

Wenn man Massicot gebraucht, mufs man sich vor der Kohlensäure in Acht nehmen, die es enthalten und bei der Zersetzung entweichen lassen könnte. Zu dem Ende braucht man nur in die Glocke, welche das Gas aufnimmt, eine Lösung von kaustischem Kali zu stellen,

*) Savart's Versuche (diese Ann. Bd. 89. S. 172., welche mit denen von Depretz, in Bd. 93. S. 296., im Ganzen übereinkommen) veranlafsten mich, sagt Berzelius in seinem 9ten Jahresbericht, Kupferoxyd durch Ammoniakgas in gelinder Hitze zu zersetzen, um zu sehen, ob sich vielleicht Kupfer und Stickstoff im *Statu nascenti* mit einander vereinigen würden. Allein das erhaltene Kupfer hatte alle Eigenschaften des reinen, und genau das Gewicht, welches dem angewandten Oxyde entsprach. *P.*

wodurch die Kohlensäure in dem Maafse, als sie dahin gelangt, absorbirt wird. Man mifst die Gase nicht eher als nach einigen Stunden, oder nachdem ihr Volumen sich nicht mehr verändert.

Um die Gase hinsichtlich des Wasserdampfs in constanter Sättigung zu erhalten, mufs man in den oberen Theil der Röhre, durch welche sie in die Glocke gelangen, einen benäfsten Papier- oder Leinwandstreifen stecken. Da die Dämpfe der Kalilösung eine geringere Spannung haben, als die von reinem Wasser, so könnte man ohne diese Vorsicht in Fehler verfallen.

Bei der Analyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen kann diefs Verfahren von einigem Nutzen seyn, da es ein Mittel ist, den Stickstoff absolut und von der Kohlensäure unabhängig zu bestimmen. Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, davon Gebrauch zu machen; allein ich bin überzeugt, dafs es sehr zuverläfsige Resultate liefern würde.

Aus 100 Th. Knallgold, das wenig gewaschen und kalt im Vacuo getrocknet worden war, bekam ich 9,5 oder 9,88 Stickstoff.

Im Laufe meiner Versuche, wo ich sehr oft Knallgold zu bereiten hatte, mufste ich erstaunen über die Schwierigkeit, mit der es sich auswaschen läfst. Um zu ermitteln, ob Chlor ein Bestandtheil dieser Verbindung sey, habe ich Knallgold analysirt, das drei Tage hindurch mit siedendem Wasser ausgesüfst worden war; allein obgleich die Menge dieses Knallgoldes nur 2 bis 3 Decigrm. betrug, trübte das Waschwasser dennoch salpetersaures Silber. Ich erhielt alsdann 9 und 9,5 Stickstoff auf 100 dieses Knallgoldes. Das angewandte Kupfer- oder Bleioxyd hatte 3 oder 4 Procent Chlor zurückgehalten, woraus hervorzugehen scheint, dafs das Chlor nicht als chlorwasserstoffsaures Ammoniak im Knallgold enthalten ist.

Ich habe mir kein Knallgold verschaffen können, das weniger als 8 Procent Stickstoff gegeben hätte; obgleich

ich mit 2 oder 3 Decigrammen arbeitete, und diese mehrere Tage lang mit siedendem Wasser gewaschen hatte, bis das Wasser vom salpetersauren Silberoxyd fast nicht mehr getrübt wurde.

Zur Bestimmung des Goldes bediente ich mich eines sehr einfachen und genauen Mittels. Es besteht darin, dafs man das Knallgold mit dem Zehnfachen seines Gewichts an Schwefelblumen vermischt, und das Gemenge gelinde erhitzt. Ungefähr bei 150° schwellt die Masse auf; es entwickelt sich Gas und der Schwefeldampf entzündet sich. Wenn aller Schwefel verschwunden ist, verstärkt man die Hitze bis zum Rothglühen, worauf man als Rückstand metallisches Gold bekommt.

Nach Abzug des Rückstandes, den der angewandte Schwefel hinterliefs und der nur auf zwei Millimeter stieg, wichen die erhaltenen Resultate wenig von einander ab. Aus 100 Theilen Knallgold bekam ich 73 oder 74 metallisches Gold. Proust hatte aus 100 Th. Knallgold, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, 73 metallisches Gold erhalten.

Um den Wasserstoff zu bestimmen, verbrannte ich das Knallgold mittelst Kupferoxyd. Das Gemenge wurde in eine Röhre gebracht, mit dieser gewogen, und der Verlust nach der Verbrennung bestimmt. Auf 0,1 Knallgold betrug der Verlust 0,036 bis 0,039. Dieser Verlust rührt her einerseits vom Stickstoff und andrerseits vom Wasser, welches man ohne allen Zweifel erhält, so wie vom Sauerstoff, welchen das Kupferoxyd geliefert hat; denn bei allen Versuchen wurde eine sehr merkliche Menge des Oxyds reducirt.

Um das Chlor zu bestimmen, nahm ich die Rückstände von der Analyse mit Kupferoxyd und behandelte sie mit kohlensaurem Natron. 0,1 Knallgold lieferten 0,018 Chlorsilber, entsprechend 0,0045 Chlor.

Man hat demnach durch diese Processe aus 100 Th. Gold erhalten:

Metallisches Gold	73,0
Stickstoff	9,88
Chlor	4,50
	87,38.

Diese Resultate müssen nach folgenden Betrachtungen berichtigt werden. Goldchlorür muſs bei Einwirkung auf Ammoniak ein Goldazotür geben, bestehend aus einem Atome Gold und einem Atome Stickstoff; denn

1 At. Goldchlorür = 1 At. Gold + 3 At. Chlor

2 At. Ammoniak = 1 At. Stickstoff + 3 At. Wasserstoff,

was, wie man sieht, Chlorwasserstoffsäure und Goldazotür liefern würde.

Aber 73:9,88::1243:170, d. h. wie ein Atom Gold zu zwei Atomen Stickstoff. Es giebt demnach im Knallgold auf zwei Atomen Stickstoff ein Atom Gold. Da das Chlorür nur so viel Gold enthält, um durch jedes Atom Gold ein einziges Atom Stickstoff in Freiheit zu setzen; so muſs man annehmen, daſs der übrige Stickstoff als Ammoniak darin vorhanden ist.

Diese Folgerung wird durch die Analyse vermittelst Oxyden völlig bestätigt; denn immer findet sich ein sehr beträchtlicher Theil des angewandten Oxyds reducirt. Auch die Ammoniakentwicklung, welche man bemerkt, wenn die Substanz sich mit Explosion zersetzt, ist eine Bestätigung derselben.

Diesem nach würde das Knallgold bestehen aus:

Metallischem Gold	73,0
Stickstoff	5,0
Ammoniak	6,0
Chlor	4,5
Wasser	11,5
	100,0.

Dieſs kommt darauf zurück, daſs man hätte 0,022

Wasser auf 0,1 Knallgold erhalten müssen, während man 0,026 bekam. Dieser Unterschied kann nicht sehr überraschen; doch habe ich mehrere Versuche gemacht, um das Wasser direct zu bestimmen. Mit Chlorcalcium aufgefangen, wog es 0,018 auf 0,1 Knallgold.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der überein, die aus folgender Formel hervorgeht:

$$(Au^4 N^4 + N^4 H^{12}) + (Au^2 Ch^2 + N^4 H^{12}) + O^9 H^{18}.$$

Denn diese würde geben:

				Gefunden.
6	At. Gold	=7458	oder 73,6	73,00
12	— Stickstoff	=1062	10,4	9,88
2	— Chlor	= 442	4,3	4,50
42	— Wasserstoff	= 263	2,6	2,20
9	— Sauerstoff	= 900	9,1	10,42
		10125	100,0	100,00.

100 Th. Gold würden hienach 135 Knallgold geben; nach Scheele und andern Chemikern geben dieselben 133 Knallgold. Ich habe diesen Versuch nicht wiederholt; er ist keiner grofsen Genauigkeit fähig, da das Waschwasser anfänglich immer gefärbt ist.

Schon Scheele hat beobachtet, wenn ich mich nicht irre, denn ich kann die Stelle, wo dieser berühmte Chemiker dieses Umstandes erwähnt, nicht auffinden, dafs im Knallgold mehr Ammoniak enthalten ist, als zur Reduction des Goldoxyds erfordert wird.

Es folgt aus den vorhergehenden Untersuchungen, dafs das gewöhnliche Knallgold eine Verbindung ist von zwei Atomen ammoniakalischen Goldazotürs und einem Atome ammoniakalischen Goldsubchlorürs, mit so viel Wasser als nöthig ist, um den Stickstoff in Ammoniak und alles Gold in Goldoxyd zu verwandeln *).

*) Im Laufe dieser Untersuchungen glaubte ich eine Beobachtung gemacht zu haben, die deren Resultate zu verificiren fähig sey. Das Knallgold löst sich kalt in Chlorwasserstoffsäure; allein es

Wenn man diese Verbindung sehr lange mit siedendem Wasser wäscht, so wird das ammoniakalische Chlorür zerstört, und das Chlor in chlorwasserstoffsaures Ammoniak verwandelt. Es bleibt alsdann ein ammoniakalisches Sub-Azotür, wie es die folgende Formel ausdrückt.

Hat man ammoniakalisches Sub-Chlorür

$$= Au^6 Ch^6 + N^{12} H^{36}$$

und nimmt davon chlorwasserstoffsaures Ammoniak

$$= H^6 Ch^6 + N^8 H^{24},$$

so bleibt ammoniakalisches Sub-Azotür

$$= Au^6 N^2 + N^2 H^6.$$

Diefs erklärt, weshalb die sehr lange fortgesetzten Auswaschungen die Menge des Stickstoffs im Knallgold verringern. Allein die Wirkung dieser Auswaschungen ist dennoch niemals vollständig und es bleibt immer Chlor im Rückstand.

Obgleich das Knallgold das zur Erzeugung von Ammoniak und Goldoxyd nöthige Wasser enthält, so läfst doch die Formel dieser Verbindung keine Ungewifsheit über den Zustand des darin enthaltenen Sauerstoffs. Er ist ohne Zweifel als Wasser da.

Scheele und Bergmann haben gezeigt, dafs das Goldoxyd, mit Ammoniak behandelt, in eine verknallende Verbindung übergeht. Unzweifelhaft ist diese Verbindung von der vorhergehenden verschieden. Um eine genaue Idee von ihrer Zusammensetzung zu erhalten, unterwarf ich sie einer Analyse, nach demselben Verfahren, wie das gewöhnliche Knallgold.

Ich verschaffte mir das Goldoxyd, indem ich Goldchlorür, das bis zum eben beginnenden Schmelzen abgedampft war, in Wasser löste. Die siedende Flüssigkeit,

bleibt immer ein Rückstand. Vielleicht, dafs die Säure das ammoniakalische Azotür in Goldchlorür und chlorwasserstoffsaures Ammoniak umwandelt, und Goldsubchlorür zurückläfst. Andere Geschäfte haben mir nicht erlaubt, diese Reaction näher zu untersuchen.

mit Baryt behandelt, gab einen Niederschlag von goldsaurem Baryt, dem seine Basis durch verdünnte Salpetersäure entzogen wurde. Das zurückbleibende Goldoxyd, wohl gewaschen und recht rein, wurde 24 Stunden lang mit concentrirtem Ammoniak übergossen. Das Pulver wurde durch Abgiefsen ausgesüfst, dann auf ein Filtrum gebracht, und bei 100° getrocknet.

Diefs Pulver ist von dunkel-olivengrüner oder grauer Farbe. Es detonirt stark, aber sein Ansehen erlaubt nicht es mit dem gewöhnlichen Knallgold zu verwechseln.

100 Theile dieses Pulvers, mit Schwefel behandelt, gaben 76,5 und 75,7 metallisches Gold. Diese beiden Resultate sind mit zwei für sich bereiteten Pulvern erhalten worden.

Der Stickstoffgehalt, durch Kupferoxyd bestimmt, betrug 8 bis 9 Procent. Immer war Kupfer reducirt worden.

Diese Resultate genügen zum Beweise, dafs das Pulver, welches man durch Behandlung des Goldoxyds mit Ammoniak erhält, ein ammoniakalisches Azotür-Hydrat ist, gemäfs der Formel:

$$Au^2N^2 + N^2H^6 + H^6O^3.$$

Denn diese gäbe:

				Gefunden.
2 At.	Gold	=2486	oder 77,6	76,1
4 —	Stickstoft	= 354	11,0	9,0
12 —	Wasserstoff	= 75	2,3 }	14,9
3 —	Sauerstoff	= 300	9,1 }	
		3215	100,0	100,0.

Bei dieser Analyse habe ich nicht Stickstoff genug erhalten, allein viel zu viel für ein Azotür, und also um so mehr zu viel für ein Ammoniür. Das reducirte Kupfer deutete überdiefs immer auf Gegenwart von überschüssigem Ammoniak. Es ist möglich, dafs das ammoniakalische Azotür bei der Austrocknung etwas Ammoniak verliere.

Bergmann fand, daſs 100 Goldoxyd, bei Behandlung mit Ammoniak, 120 Knallgold geben. Nach dem obigen gäben 100 Goldoxyd, 118 Knallgold. Die Uebereinstimmung dieser Resultate kann nöthigenfalls die von mir aufgestellte Formel rechtfertigen.

Ich habe bei diesen Versuchen getrachtet, mich gegen alle die Fehlerquellen sicher zu stellen, die sich bei Analysen darbieten, wo man mit so geringen Mengen zu arbeiten gezwungen ist. Ich habe mich bemüht, die Apparate so abzuändern, und Methoden von solcher Genauigkeit anzuwenden, daſs dieser Nachtheil aufgewogen werden konnte. Indeſs, da das Resultat, zu welchem ich gelangt bin, sich sehr von dem allgemein angenommenen entfernt, so fürchte ich zu weit zu gehen, wenn ich es auf alle bekannten Ammonitüre anwenden wollte. Ich glaube vielmehr, daſs man, um alle Fehler zu vermeiden, jedes für sich analysiren müsse. Der Gang, den ich bei dieser Analyse befolgt habe, muſs anwendbar seyn auf die Analyse des Knallsilbers, dessen Natur die interessanten Versuche des Hrn. Serullas *) keineswegs kennen gelehrt haben. Die Ammonitüre verhalten sich zu den Azotüren, wie die Hydrachlorate zu den Chlorüren. Die unter Einwirkung des Wassers stattfindenden Reactionen sind bei beiden gleich, so daſs man die Frage nur mit Hülfe einer vollständigen Analyse oder vielmehr durch Untersuchung ihres Verhaltens auf trocknem Wege gegen verschiedene Körper entscheiden kann.

*) Diese Ann. Bd. 93. S. 318. P.

V. *Zur Wärmelehre, besonders in Hinsicht auf das Leitungsvermögen des Platins; von N. W. Fischer in Breslau.*

(Vorgelesen in der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, den 6. October 1830.)

Es giebt Qualitäten, die wir niemals an den Körpern in ihrer absoluten Vollkommenheit, sondern nur in einem relativen Grade antreffen, oder, und eigentlicher, wir gelangen zu dem reinen Begriff der Qualität nur durch Abstraction der verschiedenen Grade derselben, mit denen wir die Körper begabt finden. Zu diesen Qualitäten gehört auch die Eigenschaft der Körper, die Wärme — so wie die Elektricität — zu leiten. Wenn wir demnach die Körper in Leiter und Nichtleiter eintheilen, so ist dieses, wie bekannt, nur in einem sehr relativen Sinne zu verstehen, und weit richtiger und allgemeiner ist die Eintheilung in gute und schlechte Leiter, obgleich auch hier keine strenge Scheidung statt findet. Nach dem Begriff eines Wärmeleiters im absoluten Sinne müfste dieser die ihm mitgetheilte Wärme unmittelbar von einer Stelle zur andern fortleiten, so dafs zu keiner Zeit ein Unterschied in der Temperatur zwischen der Stelle, welche unmittelbar erhitzt wird und jeder entfernten wahrgenommen werden kann, — vorausgesetzt, dafs die umgebenden Körper, wie die Luft etc., entweder kein oder ein an allen Theilen gleiches Entziehen der Wärme bewirken, — da hingegen bei den besten Leitern unter den Metallen eine bedeutende Zeit verstreicht, ehe die an dem einen Ende erregte Wärme an einer entfernten Stelle wahrgenommen wird. Ebenso findet immer eine bedeutende Verschiedenheit zwischen der Temperatur dieses, mit der Quelle der Wärme in Berührung stehenden Endes und den ent-

fernten Stellen statt, und zwar ist dieser Unterschied um so bedeutender, je entfernter eben diese Stellen von dem erhitzten Ende sind, was freilich von der umgebenden Luft, aber doch nicht ausschliefslich von ihr allein, herrührt. Der verschiedene Grad der Wärmeleitung bei den verschiedenen Körpern ist daher durch die Entfernung von dem auf gleiche Art erhitzten Ende bestimmt worden, in welcher ein und dieselbe Temperatur erzeugt worden ist, und diese ist entweder durch ein und dieselbe Wirkung der Wärme, wie z. B. durch das Schmelzen des Wachses, womit die Metallstäbe überzogen worden sind, oder durch das Thermometer wahrgenommen worden. Der Grad der Leitung wird in gradem Verhältnifs mit dieser Entfernung von dem erhitzten Ende gesetzt, bei welcher dieselbe Temperatur wahrgenommen wird, oder in gradem Verhältnifs mit der Wärme, welche bei gleicher Entfernung statt findet. Nach der letztern Bestimmung hat Despretz das Leitungsvermögen mehrerer Körper, besonders der Metalle, bestimmt, doch nicht, indem er das Vermögen, die Wärme zu leiten, mit der in einer gleichen Entfernung von dem erhitzten Ende erregten Wärmegrade geradezu in Proportion setzt, sondern mit der Zahl (dem Quotienten), welche erhalten wird, wenn die Ueberschüsse der Wärme — über die Temperatur der Luft, — welche zwei Thermometer zeigen, mit dem Wärmeüberschufs des zwischen ihnen liegenden dividirt werden.

So wenig nun auch die frühern Versuche von Ingenhoufs, Ure u. a., durch welche das Leitungsvermögen durch die Entfernung vom erhitzten Ende bestimmt worden ist, in welcher das Wachs, womit die Metalle überzogen waren, zum Schmelzen kam, irgend einen Vergleich mit den von Despretz angestellten in Hinsicht der Sorgfalt, Genauigkeit und noch vielweniger in Hinsicht eines wirklichen Zahlenverhältnisses aushalten können, so müfste dennoch die Ordnung der Metalle dieselbe bleiben, da,

so verschieden auch diese Methoden, dennoch das Princip, worauf sie beruhen, dasselbe ist, und unmöglich nach diesen früheren Versuchen das Kupfer, Zinn, Eisen u. s. w. dem Platin vorangehen, welches nach Despretz unmittelbar dem Golde folgt, allen übrigen hingegen, selbst dem Silber voransteht. Aber auch abgesehen von diesen frühern Versuchen widerspricht die Despretz'sche Angabe über die Stelle des Platins in der Metallreihe so sehr den gewöhnlichen Erfahrungen über das Verhalten des Platins beim Erhitzen, dafs es mir von vorn herein klar war, dafs nur durch verschiedene Umstände, welche bei den Versuchen obgewaltet haben, so ganz widersprechende Resultate erhalten worden sind. Vorzüglich sind es folgende Umstände, welche hier einen wesentlichen Einflufs ausüben: 1) die Dicke des angewandten Metalls und 2) die Temperatur, bis zu welcher das eine Ende erhitzt worden ist. Despretz hat Prismen von mehr als 0,9 Zoll (21$^{mm.}$) angewandt, und das eine Ende durch eine Argand'sche Lampe erhitzt (bis zu welcher Temperatur ist zwar nicht angegeben, ja aus dem, was von seiner Arbeit bekannt geworden ist, durch den Bericht von Gay-Lussac, *Ann. de Chim. et Phys. Tom. XIX.* 97. und die von ihm mitgetheilten Resultate *Annal. de Chim. et Phys. Tom. XXXVI.* 422., denn seine Abhandlung selbst ist, so viel ich weifs, noch nicht erschienen; geht nicht einmal mit Bestimmtheit hervor, ob alle Metalle gleich erhitzt worden sind, da er die Erhitzung nur so weit vorzunehmen schien [die Lampe regulirte] bis das erste Thermometer eine constante Wärme zeigte). Ingenhoufs hingegen wandte Metalldrähte an, deren Durchmesser freilich nicht angegeben ist, und setzte sie einer gleichen niedrigen Temperatur aus, indem er sie in heifses Oehl tauchte.

Von welchem bedeutenden Einflufs aber diese Umstände auf den Erfolg sind, werden nachstehende Beobachtungen zeigen, mit deren Mittheilung ich zunächst nur

den Zweck verbinde, das verschiedene Leitungsvermögen des Platins nach diesen verschiedenen Umständen im Allgemeinen darzuthun, dann aber auch den, um diejenigen Naturforscher, welche sich eines geeignetern Apparats bedienen können, als mir zu Gebote stand, aufzufordern, das eigenthümliche Verhältnifs dieses verschiedenen Leitungsvermögens näher auszumitteln.

1) Gleich dünne Streifen von Silber, Gold, Kupfer, Platin und Palladium wurden, unter *ziemlich* gleichen Umständen, an dem einen Ende der schwachen Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe ausgesetzt, und in gleicher Entfernung von dem erhitzten Ende mit der Hand gehalten. Die Wärme theilte sich nach der angegebenen Ordnung bei den ersten drei Metallen schnell der gehaltenen Stelle mit, und erhitzte sie dergestalt, dafs sie kaum mehr gehalten werden konnte; bei den letztern beiden wurde erst selbst nach längerer Zeit nur eine sehr geringe Wärme wahrgenommen; obgleich das der Flamme ausgesetzte Ende derselben sofort hellroth glühte, was wieder bei keinem der ersten der Fall war; d. h. Silber, Gold, Kupfer konnten, selbst an einer von dem erhitzten Ende weit entfernteren Stelle, nicht so lange mit der Hand gehalten werden, bis sie glühend wurden, was beim Platin und Palladium in wenigen Sekunden der Fall ist.

2) Bei fernerer Einwirkung der Hitze pflanzt sich die Wärme bei den ersten drei Metallen immer weiter fort, so dafs sie nur immer entfernter von dem erhitzten Ende gehalten werden können; bei den letztern beiden hingegen findet dieses sehr unbedeutend statt, so dafs z. B. nach 10 Minuten langem Glühen der Silberstreifen kaum noch in der Entfernung von 6 Zoll vom glühenden Ende gehalten werden kann, während das Platin in einer Entfernung von 2 Zoll weit weniger erhitzt ist.

3) Ganz dieser Wahrnehmung durch das Gefühl ist auch das Schmelzen des Wachses, womit die Metallstreifen überzogen waren, entsprechend, und hier kann schon

ein näheres Verhältnifs des Leitungsvermögens beobachtet werden, nachdem die Ordnung der Metalle folgende ist: Silber, Kupfer, Gold *), Palladium und Platin.

4) So wie die Fortpflanzung der Wärme, während des fortgesetzten Erhitzens an dem einen Ende, so erfolgt sie auch, wie natürlich, in der ersten Zeit, wenn der Streifen aus der Flamme genommen wird; so dafs bei einer bestimmten Entfernung, bei welcher man während des Erhitzens keine Wärme wahrgenommen hat, sie jetzt sehr deutlich und nach dem Verhältnifs dieser Entfernung ebenfalls unerträglich werden kann. Auch hier findet der doppelte Unterschied zwischen den ersten dreien und den letzten beiden Metallen statt, indem diese letztern *a*) beim Erhitzen bis zum hellen Rothglühen die Wärme kaum bis zur Hälfte der Entfernung zeigen, bis zu welcher sie beim Silber etc., selbst wenn es nur kurze Zeit der Flamme ausgesetzt war, wahrgenommen wird, und *b*) weit schneller die Wärme fortpflanzen, wenn das glühende Ende aus der Flamme genommen wird, als so lange es in der Flamme bleibt.

5) Der Unterschied in der Fortpflanzung der Wärme findet in weit geringerem Grade bei Anwendung einer niedrigern Temperatur statt, so z. B., wenn das Ende in kochendes Wasser gesteckt wird, indem beim Silber etc. die Stelle, bis zu welcher das Wachs schmilzt, bei weitem mehr von der absteht, bei welcher es, wenn das Ende der Flamme ausgesetzt wurde, geschmolzen ist, als diefs beim Platin der Fall ist, oder mit andern Worten, bei Anwendung dieses niedrigern Wärmegrades findet ein weit geringerer Unterschied in Hinsicht der Fortpflanzung der

*) Ich habe bereits oben angedeutet, dafs die Umstände, unter welchen diese Versuche angestellt worden sind, nicht ganz gleich waren, so namentlich war der Goldstreifen nicht von reinem Metall, sondern von gewöhnlich legirtem Golde, was vielleicht der Grund der Abweichung zwischen dieser und der von Despretz angegebenen Ordnung, nach welcher dieses Metall den höchsten Grad der Wärmeleitung besitzt, seyn mag.

Wärme zwischen Silber und Platin, als bei Anwendung der Glühhitze statt.

Wenn diesemnach das Platin den andern Metallen in dem Leitungsvermögen dergestalt sehr nachsteht, als es bei gleichen Umständen die an dem einen Ende einströmende Wärme weder so weit noch in dem Grade fortpflanzt, wie Silber, Kupfer und Gold, so zeigt es hingegen in sofern gleichsam eine sehr grofse Anziehung zur Wärme, als es sehr schnell unter denselben Umständen hellglühend wird, unter denen Silber etc. es in einem weit geringeren Grade und nach längerer Zeit zu werden im Stande ist, was freilich mit von dem verschiedenen Grade der Fortpflanzung abhängt, worin aber der Grund allein nicht liegen kann, weil bei den dünnen Streifen, mit denen ich die Versuche anstellte, das Maximum der Wärme an dem entgegengesetzten Ende schnell erreicht ist, ohne dafs beim Silber das Erglühen nach längerer Zeit erfolgt.

Das Ergebnifs dieser Versuche ist demnach, dafs, unter den angegebenen Umständen, das Platin ein ganz anderes Verhältnifs zur Wärme zeigt, als unter denen Despretz seine Untersuchungen angestellt hat, und dafs namentlich unter den hier aufgestellten die Stelle, welche das Platin in der Metallreihe in Hinsicht der Wärmeleitung einnimmt, eine ganz andere ist, als ihm Despretz einräumt.

Noch verdient folgendes eine nähere Erwähnung:

6) Es ist nicht ohne Einflufs auf die Schnelligkeit der Fortpflanzung der Wärme, wenn das Metall aus der Flamme genommen wird, in welcher Richtung man es hält; namentlich pflanzt sich die Wärme bei senkrechter Richtung weit schneller fort, wenn das erhitzte Ende nach unten, als wenn es umgekehrt nach oben gehalten wird. Man kann dieses bei Anwendung eines bestimmten Hitzegrades sehr leicht wahrnehmen, wenn man schnell mit

diesen

diesen Richtungen abwechselt, indem man, sobald das erhitzte Ende nach unten zu gekehrt ist, eine bedeutende Vermehrung der Wärme wahrnimmt, die beim Umkehren nach oben nicht oder sehr unbedeutend zunimmt, was hingegen wieder bei der ersten Richtung statt findet. Es versteht sich von selbst, dafs dieses nur so lange erfolgen wird, als die Wärme überhaupt dem Leitungsvermögen der Metalle und der angewandten Hitze gemäfs noch nicht gleichmäfsig vertheilt ist, daher nur in den ersten Zeitmomenten. Nach dem Angegebenen ist vorzüglich das Platin geeignet, diese Erscheinung zu zeigen *).

7) Die Fortpflanzung der Wärme von dem erhitzten Ende aus nach den entfernten Stellen erfolgt bei weitem schneller, wenn dieses Ende, statt in der Luft, durch eine Flüssigkeit, besonders durch Wasser abgekühlt wird. Man kann diese überraschende Erscheinung sehr leicht wahrnehmen, wenn ein Platin- oder Silberlöffel so lange erhitzt wird, bis der in der Hand gehaltene Stiel eben warm zu werden anfängt, und in den Löffel dann Wasser gegossen wird. Die Hitze theilt sich schnell mit, so dafs der Löffel nicht mehr gehalten werden kann. Dabei verdient noch besonders bemerkt zu werden, dafs diese Fortpflanzung nur dann durch das Wasser beschleunigt wird, wenn die Hitze des Löffels nicht den Grad erreicht hat, bei welcher das Wasser nicht eigentlich verdunstet, sondern das Leidenfrost'sche Phänomen darstellt.

*) Dieses Verhalten, zugleich mit dem besonders beim Platin Angegebenen, nach welchem es beim Hellglühen des einen Endes weit weniger und langsamer die Wärme fortpflanzt, so lange es der Flamme ausgesetzt bleibt, als wenn es ihr entzogen wird, erregt die Vermuthung, als wenn die Wärmestrahlen, welche in das Metall einströmen, die Tendenz hätten, in die Höhe zu steigen; eine Meinung, die auch Alex. von Humboldt, als ich ihm die unter No. 4. angeführte Erscheinung zu zeigen die Ehre hatte, gleich aussprach, ob ich gleich die unter No. 6. angeführte Erscheinung nicht erwähnt hatte.

VI. *Ueber die Natur des Leidenfrost'schen Versuchs;*
von N. W. Fischer zu Breslau.

(Vorgelesen in der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, den 6. October 1830.)

Aufser den frühern Naturforschern haben in neuerer Zeit Döbereiner und Muncke *) Untersuchungen über dieses höchst interessante Phänomen angestellt, und sowohl die Bedingungen, unter welchen es erfolgt, als auch die Natur desselben auszumitteln gesucht. Indem auch ich einen kleinen Beitrag zur Aufklärung dieser Erscheinung in dem Folgenden geben will, schicke ich, mit Uebergehung aller theoretischen Erörterungen, dasjenige voraus, was sich aus den Untersuchungen dieser beiden Naturforscher als Thatsache ergeben hat. Dieses ist:

1) So wie auf verschiedenen Metallen, so wird auch von verschiedenen Flüssigkeiten, wie von Weingeist, Aether, ätherischen Oelen, und auch *vom Quecksilber*, diese Erscheinung eben so wie vom Wasser hervorgebracht (nach Döbereiner), nicht aber von fetten Oelen (nach Muncke).

2) Die Temperatur, die das Wasser bei dieser Erscheinung zeigt, ist ungefähr der Siedepunkt desselben (nach Döbereiner).

3) Es findet kein wahrnehmbarer Abstand zwischen dem Tropfen und der Metallfläche statt, und das Rotiren des Tropfens ist keineswegs diesem Phänomen eigen, sondern rührt nur von der Bewegung, die dem auf die Metallfläche gebrachten Tropfen anfangs ertheilt worden ist und dergl. her (nach Muncke).

Meine Versuche bestätigten vollkommen diese Anga-

*) Diese Annal. Bd. 89. S. 235. *P.*

ben, nur fand ich, dafs es keineswegs, wie allgemein angenommen wird, gleichgültig ist, bis zu welchem Grade das Metall erhitzt wird, d. h. über den Siedepunkt des Wassers, sondern dafs bei einer starken Glühhitze das Wasser ungeachtet der schwachen Adhäsion zum Metall und der Kugelgestalt dennoch siedet und folglich verdunstet, wodurch auch der Tropfen mehr oder weniger trübe erscheint, welcher hingegen bei dem eigentlichen Phänomen vollkommen klar und durchsichtig bleibt. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man auf das bis zum starken Glühen erhitzte Metall eine verhältnifsmäfsig geringe Menge Wasser bringt, oder indem man das hinreichend erhitzte Metall, nachdem bereits Wasser darauf gebracht worden ist, der fernern Einwirkung gelinder Hitze aussetzt. Ferner fand ich die Temperatur der Wasserkugel vom Siedepunkt, mit Döbereiner, bis zu 56° R., je nachdem ich sie zu Anfang des Versuchs, d. h. indem eben das Wasser auf das erhitzte Metall gebracht worden ist, oder zu Ende desselben, d. h. unmittelbar vor dem Moment untersuchte, in welchem das Wasser die Kugelgestalt verliert, mit dem Metall vollkommen adhärirt und folglich verdunstet. Weit wichtiger für die Theorie dieses Phänomens war das, was ich über das verschiedene Verhalten der verschiedenen Flüssigkeiten beobachtet habe, ein Verhalten, welches bisher aus dem Grunde übersehen worden ist, weil man voraussetzte, dafs, so wie dieser Erscheinung bei den verschiedenen Flüssigkeiten dennoch ein und dieselbe Ursache zum Grunde liege, auch die Wirkung, die etwa neben der Erscheinung selbst auf die verschiedenen Flüssigkeiten hervorgebracht wird, oder die Veränderung, die sie etwa erleiden, dieselbe sey, was jedoch nicht der Fall ist, wie aus Folgendem erhellet.

Bei Anwendung von Weingeist stellt sich sogleich der Geruch der sogenannten Lampensäure dar, d. h. also der Weingeist erleidet hier dieselbe Zersetzung, welche

bei der Davy'schen Glühlampe erfolgt. Der Aether entwickelt einen scharfen, die Respirationsorgane, so wie die Augen sehr reizenden unsichtbaren Dunst.

Die ätherischen Oele, und unter diesen auch Terpenthin und Steinöl, entwickeln starke weifse Dämpfe, welche entweder keinen eigenthümlichen oder einen ganz verschiedenen von dem des ätherischen Oels selbst zeigen. — Daraus geht nun mit Gewifsheit hervor, dafs bei diesem Phänomen die Zersetzung der angewandten Flüssigkeiten statt findet, und es mufs sich natürlich der Gedanke aufdrängen, dafs dieses auch beim Wasser der Fall ist. Wenn aber nach einem Versuche von Döbereiner (s. Schweigg. J. f. Chemie und Physik. Bd. 29. S. 44.) die Bestandtheile des Wassers nicht in Luftgestalt entwickelt werden, so könnte man zuvörderst entgegensetzen, dafs dieser Versuch aus dem Grunde die Ansicht von der Zersetzung des Wassers nicht hinreichend widerlegt, weil die Dauer desselben nur sehr kurz war, und zur Darstellung der luftförmigen Bestandtheile selbst bei Anwendung einer schwachen galvanischen Säule verhältnifsmäfsig viel Zeit erfordert wird. (Nach meinen im vorigen Jahre angestellten Versuchen mit Säulen von 2 — 4 einzölligen Plattenpaaren, wird die Entwicklung dieser Luftarten erst nach 10 — 20 Minuten wahrgenommen, während andere Wirkungen, wie Reduction von Metallsalzen und dergl., schon nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute erfolgen.) Dann aber und gesetzt der Döbereiner'sche Versuch bewiese vollkommen, dafs die Bestandtheile des Wassers nicht entwickelt werden, so könnte man dennoch, nach Analogie der übrigen Flüssigkeiten, eine Zersetzung des Wassers annehmen, mit dem Unterschied jedoch, dafs die Producte der Zersetzung sich hier nicht isolirt darstellen, sondern wieder zu Wasser verbinden, so dafs beim Wasser das Phänomen in einem abwechselnden Trennen und Verbinden der Bestandtheile bestehe, was aber nur beim Wasser der Fall seyn kann, indem seine Bestandtheile, zwei einfache

Stoffe, die sich nur in dem einen Verhältnisse verbinden, eben so leicht unter günstigen Umständen sich zu Wasser vereinen, als das Wasser zersetzt wird, nicht aber bei den andern Flüssigkeiten, bei deren Zersetzung eigenthümliche und zusammengesetzte Producte erhalten werden.

Dieser Annahme von dem Verhalten des Wassers stehet jedoch das Verhalten des Quecksilbers entgegen, welches, nach Döbereiner, diefs Phänomen ebenfalls hervorbringen soll, was jedoch nach meinen Versuchen keineswegs der Fall ist, vielmehr erfolgt hier entweder das Verdampfen dieses Metalls, ob es gleich die Kugelgestalt beibehält, sehr schnell, wenn es in den bis über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzten Platinlöffel gethan wird, oder es erfolgt unmittelbar eine starke Adhäsion, Amalgamation, wenn der Löffel bis zum starken Glühen erhitzt worden ist, oder endlich das Quecksilber behält seine Kugelgestalt und verdunstet gar nicht oder sehr unbedeutend, wenn die Temperatur des Löffels niedriger als der Siedepunkt des Quecksilbers war, oder was dasselbe ist, wenn in den stark erhitzten Löffel verhältnifsmäfsig viel Quecksilber gethan wird.

Nach Beseitigung dieses, glaube ich, als Ergebnifs meiner Untersuchung Folgendes aufstellen zu können:

Wenn flüchtige und zusammengesetzte Flüssigkeiten — und nur bei diesen findet das Phänomen statt — *auf Metalle gebracht werden, die stärker erhitzt sind, als zum Verdampfen derselben nöthig ist, so erfolgt weit mehr das Zersetzen als das Verflüchtigen.* Bei den anderen Flüssigkeiten stellen sich dann eigenthümliche Producte dar, beim Wasser hingegen werden entweder die Bestandtheile nur nach langer Wirkung wahrgenommen, oder sie vereinigen sich wieder zu Wasser, und werden daher gar nicht in Luftgestalt entwickelt.

VII. *Ueber die Wirkung der Hinterflächen durchsichtiger Platten auf das Licht; von D. Brewster.*

(*Philosoph. Transactions*, *f.* 1830, *Pt.* 1. *p.* 145. Auf vorliegenden Aufsatz wurde bereits S. 295. dieses Bandes verwiesen.)

In einem Aufsatz über die Polarisation des Lichts durch Reflexion, welcher in den *Philosophical Transactions* von 1815 bekannt gemacht ist, habe ich gezeigt, daſs das Gesetz der Tangenten für die Hinterflächen durchsichtiger Körper in aller Strenge gültig ist, sobald der Sinus des Einfallswinkels kleiner ist als Eins dividirt durch den Refractionsindex. Die Wirkung der Hinterflächen von Platten ist, bei andern Einfallswinkeln als der Winkel des Polarisationsmaximum, von Hrn. Arago untersucht worden und zwar auf folgende Weise:

«In Bezug auf diese Erscheinung,» sagt Hr. Arago, «sey hier ein merkwürdiges Ergebniſs des Versuches angeführt, nämlich: daſs bei jeder möglichen Neigung $A = A'$ ist *).»

«Angenommen eine Glasplatte ED (Fig. 13. Taf. I., die bereits dem Hefte No. 6. beigegeben ist) sey so aufgestellt, daſs man das Bild eines Mediums AB von gleichförmiger Farbe, z. B. eines Bogens von recht weiſsem Papier erhalte. Das nach O versetzte Auge empfängt zugleich den in I reflectirten Strahl IO und den daselbst durchgelassenen Strahl BIO. In mn stelle man ein undurchsichtiges, geschwärztes und mit dem kleinen Loche S versehenes Diaphragma auf. Endlich versehe man das Auge mit einem doppeltbrechenden Krystall C, welcher zwei Bilder von der Oeffnung S geben wird.»

*) A ist das durch Reflexion polarisirte Licht, A' das durch Refraction polarisirte.

«Wenn man nun mittelst eines kleinen schwarzen Schirms, den man zwischen B und I aufgestellt hat, den durchgelassenen Strahl BI auffängt, so wird der Krystall nach gehöriger Stellung ein gewöhnliches Bild $=A+\frac{1}{2}B$ und ein ungewöhnliches Bild $=\frac{1}{2}B$ geben. Wird dagegen der Schirm zwischen A und I aufgestellt, und der Strahl AI aufgefangen, so haben wir ebenfalls zwei Bilder von der Oeffnung, deren Intensitäten respective $\frac{1}{2}B'$ und $A'+\frac{1}{2}B'$ seyn werden. Ohne Schirm, wenn alles reflectirte Licht AIO und alles durchgelassene Licht BIO in's Auge kommen kann, haben wir demnach für das gewöhnliche Bild $A+\frac{1}{2}B+\frac{1}{2}B'$ und für das ungewöhnliche Bild $\frac{1}{2}B+A'+\frac{1}{2}B'$.»

«Nun scheint es bei wirklicher Anstellung des Versuchs, dafs die beiden Bilder vollkommen gleich sind, *welchen Winkel der Strahl AI mit der Glasplatte auch bilden mag,* was nur der Fall seyn kann, wenn A immer gleich A' ist. Folglich ist die Menge des polarisirten Lichtes, welche ein durch eine durchsichtige Platte gegangener Lichtbündel enthält, genau derjenigen gleich, die, rechtwinklich gegen sie polarisirt, in dem von derselben Platte reflectirten Lichtbündel gefunden wird.»

Wir zweifeln nicht, dafs Hr. Arago diese Resultate erhalten habe, besonders nahe beim Polarisationswinkel, wo sie strenge wahr sind; allein bei allen andern Einfallswinkeln sind sie ganz unrichtig. In der That, betrachten wir die Natur des Versuchs, welcher wegen seiner Eleganz und sinnreichen Erfindung gelobt worden ist, so sehen wir uns bewogen, seine Resultate für nichts anders als für rohe Schätzungen zu erklären, bei denen die anscheinende Gleichheit beider Bilder entweder durch eine unvollkommene Beobachtung oder durch eine nicht beachtete Compensation bewirkt worden ist.

Wenn wir den Versuch in der in Fig. 14. Taf. I. abgebildeten Weise anstellen, nämlich, statt der Glasplatte, ein farbloses gut abgekühltes Glasprisma EFD nehmen,

und in dasselbe bei I den Strahl BI senkrecht gegen die Fläche FD eintreten lassen, so entfernen wir alle Fehlerquellen und erhalten, was wirklich gewünscht wird, das Resultat für eine einzige Fläche. Dieser Versuch erleidet keine Störung durch das von den Innenflächen des Prisma's reflectirte Licht, da dieses sämmtlich von dem in das Auge gelangenden Strahl abgelenkt wird.

Bei der Art, wie Hr. Arago den Versuch anstellt (Fig. 13. Taf. I.), erleidet ein Theil des Strahls BI partielle Reflexionen in der Platte, und es kommt neben ihm eine Portion Licht, die nach ber Reflexionsebene polarisirt ist, in das zu O befindliche Auge; ebenso erleidet ein Theil des in die Platte eindringenden Strahls AI partielle Reflexionen, und der von der ersten Fläche reflectirte Theil führt eine andere, nach der Reflexionsebene polarisirte Lichtportion mit sich, so daſs vier nach der Reflexionsebene polarisirte Lichtpolarisationen in das Auge gelangen und nur zwei, die senkrecht gegen die Polarisationsebene polarisirt sind, nämlich die, welche durch Refraction von jeder Fläche der Platte polarisirt worden sind. Nun werden wir aber zeigen, daſs es dem Theil des Lichtbündels AI, welcher eine erste Reflexion von jeder Fläche der Platte erlitten hat, verglichen mit dem, welcher zwei Refractionen erfährt, an polarisirtem Lichte mangelt, so daſs die obigen additionellen Quantitäten erforderlich sind, um eine Compensation mit dem durchgelassenen Lichtbündel BO zu bewirken. Wenn dieſs nicht die wahre Ursache der scheinbaren Compensation ist, d. h., wenn Hr. Arago Mittel findet, die reflectirten Lichtbündel, welche die Compensation bewirkt zu haben scheinen, auszuschlieſsen, so müssen wir die Gleichheit beider Bilder einer Ungenauigkeit der Beobachtung zuschreiben.

Allein, selbst wenn wir annehmen, Hrn. Arago's experimentelle Resultate seyen in Bezug auf Platten richtig, so folgt doch nothwendig, daſs sie in Bezug auf Flä-

chen nicht richtig seyn können; denn es ist aus der oberflächlichsten Betrachtung des Gegenstandes klar, dafs die Erscheinungen bei Ersteren sich nie gegen die bei Letzteren vertauschen lassen.

Um diese Ansichten durch eine Analyse der Veränderungen zu erweisen, welche durchgelassenes Licht durch die zwei Refractionen und die intermediäre Reflexion von einer durchsichtigen Platte erleidet, nahm ich eine Glasplatte von der Form *MN* (Fig. 15. Taf. I.), welche an einem ihrer Enden die schiefe Fläche *ma* besafs. Ein, +45° und —45° polarisirter Lichtstrahl *BA* wurde in *A*, unter einen Einfallswinkel von nahe 83°, auf dieselbe geleitet, so dafs die Neigung der Polarisationsebenen des reflectirten Strahls *AP* ungefähr $36\frac{1}{2}$° betrug. Nun würde der Strahl *AC*, der, nachdem er in der Richtung *CS* reflectirt worden ist, bei *B* ohne Refraction senkrecht zu *ma* heraustritt, ebenfalls einen Winkel von $36\frac{1}{2}$° zwischen seinen Polarisationsebenen darbieten, hätte in *A* keine intermediäre Refraction statt gefunden. Da aber diese Refraction für sich im Stande ist eine Inclination von 53° oder eine Drehung von 53°—45°=8° hervorzubringen, und diese Drehung in Bezug auf die, welche die zweite Reflexion bei *C* bewirkt, entgegengesetzte Richtung hat, so ist die Neigung der Polarisationsebenen bei dem Strahle *CS* nahe $44\frac{1}{2}$, und die in *C* stattfindende Reflexion hat also den Strahl *AC* fast genau in den Zustand des natürlichen Lichtes zurückgebracht.

Ohne etwas an dem Licht oder dem Winkel zu ändern, kittete ich ein Prisma *Mca* auf die Fläche *ma*, so dafs *ca* parallel mit *aN* war. Ich fand nun, dafs die zweite Refraction in *b*, die der in *A* gleich war, die Neigung der Polarisationsebenen in 53° verwandelte, d. h., dafs die Wirkungen der beiden Refractionen in *A* und *b* die Wirkung der Reflexion in *C* überwältigt hatten, und dafs demnach der Strahl *bs* wirklich senkrecht gegen die Reflexionsebene polarisirtes Licht enthielt.

Um dieses Resultat auf eine andere Probe zu stellen, nahm ich von demselben Glase eine Platte *McNQ* (Fig. 15. Taf. I.), welche den an der Hinterfläche reflectirten Strahl *bs* von dem parallelen, an der ersten Fläche reflectirten Strahl *AP* sonderte, und ich fand, dafs bei einem Winkel von 83° der Werth der Inclination *I* oder φ für den Strahl *AP* ungefähr $37\frac{1}{2}°$ war, wogegen der Werth von *I* für den Strahl *bs* beinahe 55° betrug; eine fast gleiche Wirkung, wie die der Refraction einer Platte bei 83° Incidenz.

Wenn der Lichtbündel *RA* unter dem Polarisationswinkel von 56° 45′ auf die erste Fläche fällt, so beträgt die von der Refraction in *A* bewirkte Drehung ungefähr 2° oder die Inclination $I = 45° + 2° = 47°$; allein die Maximum-Wirkung der polarisirenden Kraft in *C* ist hinlänglich $I = 0°$ zu machen, x mag 45° oder 47° seyn. *CB* ist also vollständig nach der Reflexionsebene polarisirt, und die refractive Wirkung bei *b* ist unfähig die Polarisationsebene zu ändern, wenn $I = 0°$ ist. Daraus ist klar, weshalb die beiden Drehungen bei *A* und *b*, jede von 2°, keine Wirkung beim Winkel des Polarisationsmaximums hervorbringen.

Wenn wir nun nennen:

φ = Neigung gegen die Reflexionsebene, erzeugt durch die erste Refraction in *A*;

φ' = Neigung, bewirkt durch die Reflexion in *C*;

φ'' = Neigung, bewirkt durch die zweite Refraction in *b*,

so haben wir:

$$\cot\varphi = \cos(i-i'), \text{ oder } \tan g\,\varphi = \frac{1}{\cos(i-i')}$$

$$\tan g\,\varphi' = \tan g\,x \frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')} = \frac{\cos(i+i')}{\cos^2(i-i')}$$

$$\cot\varphi'' = \cot x \,.\, \cos(i-i') = \frac{\cos^3(i-i')}{\cos(i+i')}$$

Diese Formeln gelten für gewöhnliches Licht, wo $x = 45^\circ$ ist; wenn aber x variirt, so werden sie:

$$\cot\varphi = \cot x \,.\, \cos(i - i')$$

$$\tang\varphi' = \tang x \,.\, \frac{\cos(i + i')}{\cos^2(i - i')}$$

$$\cot\varphi'' = \cot.\, x \,.\, \frac{\cos^3(i - i')}{\cos(i + i')}$$

Betrachten wir die Formel für gewöhnliches Licht, nämlich $\cot\varphi'' = \frac{\cos^3(i - i')}{\cos(i + i')}$, so ist klar, dafs, wenn $\cos^3(i - i') = \cos(i + i')$ ist, $\cot'' = 1$ und $\varphi'' = 45^\circ$ wird, d. h., dafs das Licht wieder auf gewöhnliches zurückgebracht wird.

Beim Glase, wo $m = 1{,}525$, findet diefs bei $78^\circ 7'$ statt, beim Diamant etwas unter 78°, und beim Wasser etwas über 80°.

Bei einem geringeren Winkel wird φ kleiner als 45° und der Bündel enthält Licht, das nach der Reflexionsebene polarisirt ist; bei allen gröfseren Winkeln wird φ beträchtlicher als 45°, und der Bündel enthält Licht, das senkrecht gegen die Reflexionsebene polarisirt ist. Hiedurch erhalten wir folgendes sonderbare Gesetz:

«Ein Lichtbündel, welcher von der Hinterfläche durchsichtiger Platten reflectirt wird, und nach zwei Refractionen und einer intermediären Reflexion in's Auge gelangt, enthält bei allen Einfallswinkeln, von 0° bis zum Winkel des Polarisationsmaximum, eine Portion Licht, die nach der Reflexionsebene polarisirt ist. Oberhalb des Polarisationswinkels nimmt der nach der Reflexionsebene polarisirte Theil des Lichtbündels ab, bis $\cos(i + i') = \cos^3(i - i')$, wo er verschwindet, und der gesammte Bündel den Charakter des gewöhnlichen Lichts besitzt. Oberhalb dieses letzteren Winkels enthält der Lichtbündel eine Portion Licht, die senkrecht gegen die Reflexionsebene polarisirt ist, welche bis zu einem Maximum wächst und dann bei 90° auf Null herabsinkt.»

Untersuchen wir jetzt den Zustand des Lichtbündels CS, welcher nur eine Refraction und eine Reflexion erlitten hat. Aus der Betrachtung der Formel: $tang\ \varphi' = \frac{\cos(i+i')}{\cos^2(i-i')}$ ergiebt sich, dafs, wenn $\cos^2(i-i') = \cos(i+i')$ ist, $\varphi' = 45°$, das Licht also wieder zu gewöhnlichem Licht wird. Diefs findet im Glase beim Winkel von 82° 44′ statt. Bei allen kleineren Winkeln enthält der Bündel Licht, welches nach der Reflexionsebene polarisirt ist; bei allen gröfseren Winkeln enthält er dagegen Licht, welches senkrecht gegen die Reflexionsebene polarisirt ist, dessen Menge bei 82° 44′ ihr Maximum erreicht und bei 90° zu ihrem Minimum zurückkehrt.

Vergleicht man diese Deductionen mit der Formel und Tafel für reflectirtes Licht, welche ich in meinem Aufsatz über die Gesetze der Polarisation des Lichts durch Refraction (S. 281. dieses Bandes) gegeben habe, so wird man folgendes approximatives Gesetz bemerken: Wenn

$\cos(i-i') = \cos(i+i')$ wird alles einfallende Licht reflectirt;

$\cos^2(i-i') = \cos(i+i')$ wird die Hälfte desselben reflectirt;

$\cos^3(i-i') = \cos(i+i')$ wird ein Drittel desselben reflectirt;

$\cos^n(i-i') = \cos(i+i')$ wird beinahe ein $n$tel desselben reflectirt.

Diefs Gesetz weicht, mit Zunahme von n, in einer regelmäfsigen Progression von der Wahrheit ab und giebt immer den Werth des reflectirten Lichts zu gering an. So sind:

Einfallswinkel.	Werthe von n.	Unterschiede.
82° 44′	2	0
78 34	3	12
75 38	4	21
68 56	8	38
66 4	11	43
61 22	20	50.

Wenden wir nun die Resultate der vorhergehenden Analyse auf Hrn. Arago's Versuch (Fig. 13.) an. Der Einfallswinkel sey 78° 7′, das bei A (Fig. 15.) durch Reflexion polarisirte Licht $=m$, und das durch *eine* Refraction polarisirte Licht ebenfalls $=m$. Da der Bündel bs gewöhnliches Licht ist, so ist das polarisirte Licht in dem ganzen reflectirten Bündel $AP, bs=m$, wogegen das Licht, welches durch die beiden Refractionen polarisirt worden, ist $=2m$; Hrn. Arago's Versuch macht also zwei Gröfsen scheinbar gleich, von denen eine doppelt so grofs als die andere ist. Wenn der Winkel gröfser als 78° 7′ ist, so neutralisirt das entgegengesetzt polarisirte Licht in dem Bündel bs einen Theil des polarisirten Lichts in dem Bündel AP, und das Verhältnifs der entgegengesetzt polarisirten Strahlen, welche in dem Versuche compensirt zu seyn scheinen, ist etwa wie $3m$ oder gar $4m$ zu 1.

Nachdem man so die Veränderungen bestimmt hat, welche das Licht durch Reflexion von Platten erleidet, ist es leicht die Formel zu erhalten, wornach man die im Bündel CBS wie im Bündel bs, bei irgend einem Einfallswinkel, polarisirten Lichtmengen genau berechnen kann.

Ist der ursprüngliche Strahl RA gewöhnliches Licht, so wird AC sich nicht in diesem Zustand befinden, sondern dessen Polarisationsebenen werden durch die Refraction in A um eine Gröfse x gedreht worden seyn, so dafs $\cot x = \cos(i - i')$. Wir müssen also zur Messung des bei C reflectirten Lichts die Formel von Fresnel für polarisirtes Licht haben, dessen Einfallsebene den Winkel x mit der Reflexionsebene bildet. Da die Intensität von AC aus der Formel für gewöhnliches Licht bekannt ist, so werden wir sie zu Eins annehmen, und dann wird die Intensität I der beiden, gegen die Reflexionsebene $-x$ und $+x$ polarisirten Lichtbündel seyn:

$$I=\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}\cos^2 x+\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}\sin^2 x$$

und

$$Q=I\left\{1-\frac{2\left(\frac{\cos(i+i')}{\cos^2(i-i')}\right)^2}{1+\left(\frac{\cos(i+i')}{\cos^2(i-i')}\right)^2}\right\}.$$

In gleicher Weise, wenn wir die Intensität von $CB=1$ nennen, werden wir haben:

$$\tang x=\frac{\cos(i+i')}{\cos^2(i-i')}$$

und die Intensität I des durchgelassenen Lichtbündels bs

$$I=1-\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}\cos^2 x+\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}\sin^2 x$$

und

$$Q=I\left\{1-\frac{2\left(\frac{\cos^3(i-i')}{\cos(i+i')}\right)^2}{1+\left(\frac{\cos^3(i-i')}{\cos(i+i')}\right)^2}\right\}.$$

Ich beschliefse diesen Aufsatz mit der folgenden, nach den Formeln S. 522. und 523. berechneten Tafel über die Lage der Polarisationsebene in den drei Strahlen AC, CS und bs.

Einfallswinkel an der Vorderfläche	Refractionswinkel an der Vorderfläche und Einfallswinkel an der Hinterfläche	Neigung der Polarisationsebene		
		bei AC Figur 15.	bei CS Figur 15.	bei bs Figur 15.
0° 0′	0° 0′	45° 0′	45° 0′	45° 0′
32 0	20 33	45 34	32 20	32 51
40 0	25 10	45 58	24 12	24 56
45 0	27 55	46 17	17 49	18 38
56 30	33 30	47 22	0 0	0 0
67 0	37 34	48 57	18 20	20 50
70 0	38 30	49 33	23 34	27 6
75 0	39 46	50 45	32 22	37 48
78 37	40 29	51 49	38 10	44 59
79 0	40 33	51 56	38 49	45 46
80 0	40 42	52 16	40 27	47 46
83 0	41 5	53 21	44 39	53 40
86 30	41 23	54 47	50 58	60 13
90 0	41 58	56 29	56 29	66 19

VIII. *Ueber die Hervorbringung einer regelmäſsigen Doppelbrechung in Körpertheilchen durch bloſsen Druck, nebst Betrachtungen über den Ursprung des doppelt-brechenden Gefüges; von D. Brewster.*

(*Philosoph. Transact. f.* 1830. *pt.* 1. *p.* 87.)

Bereits in mehreren Aufsätzen, die in den *Philosophical Transactions* enthalten sind, habe ich Gelegenheit gehabt, zu zeigen, daſs die Erscheinungen der doppelten Strahlenbrechung durch gewisse Veränderungen in dem mechanischen Zustande harter und weicher Körper künstlich hervorgebracht werden können *). In allen diesen Fällen bezogen sich die Erscheinungen auf die Form der Masse, in welcher die Veränderung hervorgebracht wurde; und bei den harten und weichen Körpern variirten sie mit jeder Formänderung, welche den mechanischen Zustand der Theilchen störte. Bei der Hausenblase und andern Körpern, welche durch Eintrocknung doppelte Strahlenbrechung bekamen, nahmen die Theilchen eine bleibende Lage an, die durch keine Formänderung gestört wurde; allein dennoch standen die Erscheinungen, welche eine gegebene Portion der Masse zeigte, in Beziehung zu den Oberflächen, wo die Eintrocknung geschah, so wie auch bei der Hausenblase zu deren Begränzungsflächen, und sie hingen von der Lage ab, welche diese Portion in der übrigen Masse einnahm.

In allen diesen Fällen waren jedoch die Erscheinungen ganz verschieden von denen der regelmäſsigen Krystalle, und in keinem derselben war die doppelt-brechende Kraft eine Function des Winkels, den der ein-

*) *Phil. Transact.* 1814.; 1815. *p.* 1. 30. 60.; 1816. *p.* 46. 56.

fallende Strahl mit einer oder mehreren, der Lage nach gegebenen Axen bildete.

Schon im Jahre 1814 theilte ich der K. Gesellschaft in London den folgenden Versuch über das depolarisirende Gefüge vom weifsen Wachs und Harz mit.

Wenn man Harz und Wachs zu gleichen Theilen zusammenschmilzt, und zwischen zwei Glasplatten durch den Druck und die Wärme der Hände zusammenprefst, so ist die Schicht gegen das Licht gehalten fast ganz durchsichtig, obgleich beim Daraufsehen etwas milchig. Senkrecht einfallendes Licht depolarisirt sie nicht, dagegen schief einfallendes in einem sehr hohen Grade, und sie zeigt dabei Segmente von farbigen Ringen *).

Dieser Versuch erregte damals wenig Aufmerksamkeit, und ich selbst wurde nur an ihn erinnert, als mir zufällig jene Platten wieder in die Hände fielen. Die depolarisirende Schicht hatte durch den funfzehnjährigen Aufenthalt zwischen den Glasplatten keine Veränderung erlitten. Die verticale Linie, längs welcher sie keine Depolarisation ausübt, ist eine einfache Axe der doppelten Strahlenbrechung, und die Farbenringe bei schiefen Incidenzen werden durch die Neigung des gebrochenen Strahls gegen die Axe der doppelten Strahlenbrechung hervorgebracht. Um diese merkwürdige Erscheinung unter einem allgemeineren Gesichtspunkt zu untersuchen, machte ich mir eine beträchtliche Anzahl solcher Platten, mit verschiedenen Arten Wachs und mit verschiedenen Verhältnissen von Harz, wodurch ich zu Resultaten geführt wurde, welche bedeutendes Interesse zu haben scheinen.

Wenn weifses Wachs für sich geschmolzen wird und zwischen zwei Glasplatten erkaltet, so besteht es aus einer Anzahl kleiner Theilchen, die sämmtlich doppelte Strahlenbrechung besitzen, deren Axen aber nach allen möglichen Richtungen gedreht sind. Ist die Wachsschicht aufser-

*) *Phil. Transact.* 1815. *p.* 31. 32.

aufserordentlich dünne, so sind die Theilchen nicht zahlreich genug, um eine Wirkung auf das Licht zu zeigen.

Wenn man Harz für sich schmilzt und auf gleiche Weise erkalten läfst, so zeigt es keine doppelt-brechende Structur, es mag nun allmälig oder unter Druck erstarrt seyn.

Wenn Wachs und Harz zu fast gleichen Theilen mit einander gemischt werden, so besitzt das Gemenge einen beträchtlichen Grad von Zähigkeit. Wenn man eine Portion davon schmilzt und zwischen zwei Glasplatten erkalten läfst, so zeigt es die verworrene Palarisation des Bienenwachs, in dem die Axen der Elementartheilchen nach jeder Richtung gedreht sind. Es besitzt einen beträchtlichen Grad von Opalescenz, und ein leuchtender Körper, durch dasselbe gesehen, ist von einem nebligen Lichte umgeben. Diese unvollkommne Durchsichtigkeit entspringt offenbar aus der Reflexion und Refraction der Strahlen beim Uebergange von einem Molecule zu einem andern, in Folge eines Unterschiedes in der Brechkraft der Bestandtheile, oder einer unvollkommenen Berührung der Theilchen, oder vermöge beider Ursachen.

Um zu sehen, welche Modificationen diese Erscheinungen durch einen Druck erleiden würden, nahm ich einige Tropfen von dem geschmolzenen Gemenge und brachte sie nach einander auf eine Platte dicken Glases, so dafs sie einen grofsen Tropfen bildeten. Ehe der Tropfen erkaltet war, legte ich auf ihn ein kreisrundes Glasstück von etwa $\frac{2}{3}$ Zoll im Durchmesser, und prefste ihn, durch einen senkrechten Druck auf die Mitte des Glasstückes, zu einer dünnen Platte aus. Nun war die Platte fast ganz durchsichtig, wie wenn der Druck die Partikel der Substanz in optischen Contact gebracht hätten.

Setzen wir diese Platte polarisirtem Lichte aus, so finden wir, dafs es eine Axe positiver doppelter Strahlenbrechung besitzt, und die polarisirten Farben eben so vollkommen wie mancher Krystall des Mineralreichs zeigt.

Das der weichen Schicht durch den Druck mitgetheilte Gefüge gehört ihr nicht als Ganzes an, noch hat sie eine durch ihren Mittelpunkt gehende Axe, wie eine Kreisscheibe von unabgekühltem Glase. Vielmehr ist in jedem Punkte derselben eine Axe doppelter Strahlenbrechung senkrecht gegen die Schicht, und die doppelt-brechende Kraft variirt mit der Inclination des einfallenden Strahls gegen diese Axe, wie in allen regelmäfsigen einaxigen Krystallen. Nimmt man die Glasplatten von einander, so kann man eine oder mehrere Portionen von der zusammengedrückten Schicht absondern, und diese wirken auf Licht genau eben so wie Blättchen von einaxigem Glimmer oder Magnesiahydrat, und zeigen eine doppelt-brechende Kraft von eben so grofser Intensität.

Dieser merkwürdige Versuch bietet einen interessanten Gegenstand für Untersuchungen dar. Dafs die regelmäfsige Doppelbrechung der Schicht durch den Druck erzeugt worden ist, kann wohl nicht bezweifelt werden; allein es erhellt nicht auf den ersten Blick, ob sie die unmittelbare Wirkung des Drucks sey, oder ob sie identisch sey mit jener doppelt-brechenden Kraft, welche die verworrene Polarisation in der ohne Zwang erhärteten harzigen Schicht *) erzeugt. In diesem Zustande sind in der Schicht die Axen der doppelten Strahlenbrechung nach jeder denkbaren Richtung gedreht, und man kann unmöglich annehmen, dafs ein Druck in Einer Richtung alle die Axen plötzlich in parallele Lagen bringen sollte. In jedem Theilchen der Schicht ist demnach die doppelte Brechung durch die ähnlich an sie angelegte zusammendrükkende Kraft entwickelt worden, und indem sie diesen

*) Harz, welches in Berührung mit einem andern Körper, zu dem es Adhäsion besitzt, erstarrt, kann wohl nur in dem seltenen Fall als ohne Zwang erhärtet angesehen werden, wenn jener Körper sich beim Erkalten in gleichem Grade wie das Harz zusammenzieht. Belege dazu liefern die Versuche von Unverdorben in diesen Annal. Bd. 89. S. 411. P.

Effect hervorbringt, mufs sie jedem Partikel die doppelt-brechende Structur nehmen, die dasselbe vorher besafs. Die Substitution eines doppelt-brechenden Gefüges für ein anderes mag in manchen Körpern leicht hervorgebracht werden. Selbst bei regelmäfsigen Krystallen können wir durch Hitze oder Druck die doppelte Brechung abändern oder fortschaffen. Ja wir können einem zweiaxigen Krystall eine Axe nehmen, und einem einaxigen Krystall eine zweite geben. Wenn die doppelt-brechende Structur durch Eintrocknung hervorgebracht worden ist, können wir sie durch Druck gänzlich entfernen, und durch eine andere von entgegengesetztem Charakter ersetzen; und wenn sie, wie bei den Krystalllinsen der Thiere, durch die Lebenskraft erzeugt ist, vermögen wir durch Eintrocknung sie ganz fortzunehmen, und an deren Stelle eine neue und kräftigere zu setzen.

Wir können es demnach als deutlich bewiesen ansehen, dafs die einaxige Doppelbrechung der harzigen Masse durch den Druck jedem einzelnen Molecule mitgetheilt worden ist. Die erhöhte Durchsichtigkeit entspringt daraus, dafs die Theilchen in innigeren Contact gebracht sind, und die regelmäfsige Doppelbrechung daraus, dafs jedem elastischen Molecule eine veränderliche, und gegen die Axe des Drucks symmetrisch liegende Dichte eingeprägt ist. Der dadurch in der harzigen Masse erzeugte Effect ist genau derselbe, wie der, welcher statt finden würde, wenn man elastische Kugeln einer regelmäfsig zusammendrückenden Kraft unterwirft. Die Axe des Drucks wird eine Axe positiver Doppelbrechung; die Doppelbrechung wächst mit der Neigung des Strahls gegen die Axe und wird ein Maximum in dem Aequator der Molecule.

Bei dieser Ansicht von den vorhergehenden Thatsachen, werden wir hinsichtlich des Ursprungs und allgemeinen Verhaltens der Doppelbrechung in regelmäfsigen Krystallen zu einer einfachen Erklärung geführt. Dafs diese Eigenschaft den Moleculen selbst nicht innenwohne,

kann leicht erwiesen werden. Einzelne Theilchen von Quarz z. B. besitzen sie nicht. Im Tabasheer, in vielen Opalen, und im geschmolzenen Quarz ist nicht die geringste Spur eines doppelt-brechenden Gefüges vorhanden; wenn aber die Quarztheilchen im Zustand der Lösung sich vermöge ihrer Polaritäten oder wechselseitigen Verwandtschaften vereinigen können, so erlangen sie im Momente ihrer Verbindung augenblicklich die Eigenschaft der Doppelbrechung, und sie behalten dieselbe, so lange sie in diesem Aggregatzustand bleiben. Auf welche Weise dieses geschieht, ist leicht zu begreifen. Elastische Körpertheilchen, die sich im Zustande der Lösung oder Schmelzung befinden, werden, im ersten Falle durch die Flüssigkeit, im letzteren durch die Wärme, in solchem Abstande von einander gehalten, dafs ihre gegenseitigen Affinitäten nicht wirken können; wenn aber beim Verdampfen oder Erkalten irgend zwei Molecule durch die Kräfte oder Polaritäten, welche ein Krystallgefüge erzeugen, zusammengebracht sind und stark an einander haften, so werden sie sich gegenseitig zusammendrücken, und beide in der ihre Mittelpunkte verbindenden Linie eine Axe doppelter Strahlenbrechung bekommen, gleich als wenn sie durch eine äufsere Kraft zusammengeprefst worden wären.

Aus den Erscheinungen der Krystallisation und Spaltbarkeit ist klar, dafs die Molecule der Krystalle mehrere Anziehungsaxen oder Linien besitzen, nach welchen sie am kräftigsten angezogen sind, und in deren Richtungen sie mit verschiedenen Graden von Kraft zusammenhangen. Geleitet durch die Andeutungen der hemitropen Gestalten, und die Molecule als sphärisch oder sphäroïdisch annehmend, folgern wir, dafs sie drei Axen haben, die sich unter rechtem Winkel schneiden, und hinsichtlich der Lage in Beziehung stehen zu der geometrischen Axe der primitiven Gestalt. In gleicher Weise stehen die Phänomene der Doppelbrechung in Beziehung zu derselben Axe der pri-

mitiven Gestalt, und sie lassen sich alle strenge aus diesen drei rechtwinklichen Axen berechnen. In einaxigen Krystallen müssen zwei der drei Axen *A, B, C* einander gleich und gleichnamig seyn, während die dritte, der sichtbaren Axe entsprechend, gleich- oder ungleichnamig seyn kann. In zweiaxigen Krystallen sind die drei Axen *A, B, C* sämmtlich ungleich, und in Krystallen ohne doppelte Strahlenbrechung sind die Axen gleich und sie zerstören einander *).

Unter den Krystallen, die ein stumpfes Rhomboëder zur Grundgestalt haben, giebt es viele mit einer Axe negativer Doppelbrechung, und nur einen oder zwei mit einer Axe positiver Doppelbrechung. Die negative doppelt-brechende Structur ringsum die Axe des Rhomboëders entsteht bei den ersteren durch die Compression, welche die Attractionen in Richtung der beiden rechtwinklichen Axen *A, B* bewirken; dadurch werden die Molecule in Richtung der dritten Axe *C* dilatirt, und diese zu einer negativen Axe doppelter Brechung gemacht, von gleicher Intensität mit jeder der beiden andern. Hier haben wir nur die Combination von zwei Axen gebraucht; nehmen wir aber in der Richtung *C* eine dritte attractive Axe an, so kann sie schwächer oder stärker als die beiden andern seyn. Ist sie schwächer, so wird die durch sie bewirkte Compression zwar die aus der vereinten Wirkung von *A* und *B* entspringende Dilatation vermindern, aber nicht völlig aufheben, mithin eine einzige Axe negativer Doppelbrechung in der Axe des Rhomboëders zurücklassen. Ist *C* dagegen stärker als *A* und *B*, so wird die durch sie hervorgebrachte Compression die von den beiden letz-

*) In einaxigen Krystallen kann die Resultante der beiden gleichen Axen *A, B* ein jedes Verhältniſs, auſser das der Gleichheit, zu *C* haben; ausgenommen, wenn *C* ungleichnamig mit *A* und *B* ist. In zweiaxigen Krystallen können irgend zwei Axen *A, B* in die drei $A+C$, $B\pm C$, $\pm C$ verwandelt werden. Siehe *Philosoph. Transact. f.* 1818.

teren bewirkte Dilatation überwinden, und wir werden längs C eine Compression oder eine Axe positiver Doppelbrechung haben, wie im Quarz und Dioptas *). Dieselben Betrachtungen lassen sich auf die in Pyramidalformen krystallisirten Mineralien anwenden.

Wenn alle drei Axen A, B, C gleich sind, so zerstören die rechtwinklichen Compressionen einander in jedem Punkte des Moleculs, und der Körper wird keine Doppelbrechung zeigen und Spaltbarkeiten von gleicher Leichtigkeit besitzen. Daher haben alle Krystalle, in denen es durch die Spaltbarkeit bekannt ist, dafs die Theilchen in drei rechtwinklichen Richtungen mit gleicher Kraft zusammenhangen, wirklich keine Doppelbrechung.

Sind die drei attractiven Axen A, B, C sämmtlich ungleich, so wird der Unterschied in der Dichte, den sie in den Moleculen hervorbringen, auf zwei Axen doppelter Brechung zurückkommen, von denen die stärkste positiv oder negativ ist, je nachdem die Compression längs C gröfser oder kleiner ist als die Dilatation, welche die vereinten Compressionen von A und B längs C erzeugen. Alle Krystalle folglich, welche zum prismatischen Systeme gehören, und von denen wir durch die Theilbarkeit wissen, dafs die Theilchen in drei Richtungen mit ungleicher Kraft zusammenhangen, haben beständig zwei, oder, wie wir schon erläutert haben, drei ungleiche Axen doppelter Brechung, von denen die stärkste zuweilen positiv, zuweilen negativ ist.

Wir haben angenommen, die Molecule seyen sphä-

*) Seit ich diesen Aufsatz schrieb, las ich die schätzbaren Versuche des Hrn. Savart über die Nachweisung des Gefüges krystallisirter Körper durch Schallschwingungen. (Man sehe diese Annalen, Bd. 92. S. 206.) Das sonderbare Resultat seiner Versuche, dafs die Axe des Kalkspaths, als eine negative Axe doppelter Brechung, die Axe der kleinsten Elasticität ist, während die Axe des Quarzes, als eine Axe positiver Doppelbrechung, die Axe der gröfsten Elasticität ist, stimmt mit den obigen Ansichten merkwürdig überein.

risch, wenn sie einzeln oder aufser dem Kreise ihrer gegenseitigen Anziehung liegen; sollen sie doppelt-brechende Krystalle bilden, müssen sie in Sphäroïde verwandelt werden, doch kann die Abweichung dieser Sphäroïde von der Kugel so klein seyn, dafs man die Körper, welche sie erzeugen, als aus sphärischen Moleculen bestehend ansehen kann. Es ist indefs wahrscheinlicher, dafs die Form der Molecule eine beträchtliche Veränderung erleidet, und man kann annehmen, dafs durch diese Veränderung die Grundgestalt der Krystalle und die Neigung ihrer Ebenen bestimmt wird.

Der Umstand, dafs fast alle rhomboëdrischen Krystalle negative Doppelbrechung besitzen, was nur durch Compressionsaxen im Aequator eines abgeplatteten Sphäroïds hervorgebracht werden kann, schliefst die Annahme aus, dafs die Molecule an sich sphärisch seyen, verwandelt durch die sie vereinigenden Kräfte in abgeplattete Sphäroïde, aus denen, nach Huygens's Ansicht, alle Varietäten von Rhomboëdern gebildet sind *); denn, wenn diefs der Fall wäre, müfsten die stumpfen Rhomboëder eine positive, und die scharfen eine negative Axe doppelter Strahlenbrechung besitzen.

Wir sind demnach zu der Annahme gezwungen, dafs die Molecule in rhomboëdrischen Krystallen die Form von abgeplatteten Sphäroïden haben, mit solchen Axen, dafs die Veränderung, welche die Aggregationskraft in ihnen hervorbringt, genau die Gestalt der Combination bestimmt. Beim kohlensauren Kalk z. B., wo die Neigung der Rhomboëderflächen nur durch abgeplattete Sphäroïde hervorgebracht seyn kann, deren Axe zum Durchmesser des Aequators sich wie 1:2,8204 verhält, können wir annehmen, dafs die Sphäroïde ursprünglich noch platter waren, und dafs sie durch die Kräfte, durch welche sie das doppelt-brechende Gefüge erhielten, in Richtung der klei-

*) Man sehe Huygens's *Traité de la Lumière, chap. V.* und Edinburgh. *Journal of Science. No. XVIII. p.* 311. 314.

neren Axe so ausgedehnt wurden, dafs daraus Sphäroïde mit Axen vom Verhältnifs 1:2,8204 entstanden. Könnten wir also annehmen, die Molecule wären ohne alle Kräfte, die ihre Gestalt veränderten, vereinigt worden, so würden sie ein Rhomboëder mit einem gröfseren Winkel bilden, das keine Doppelbrechung hätte (?). Wenn sie aber durch attractive Krystallisationskräfte vereinigt werden, bilden sie ein Rhomboëder von 105°, mit negativer Doppelbrechung.

Nach dieser Ansicht werden die Molecule durch die Form, welche sie einzeln genommen besitzen, die Grundgestalt des Krystalls, zu welcher sie gehören, innerhalb gewisser Gränzen bestimmen; während das doppelt-brechende Gefüge und die genaue Form der Krystalle zugleich durch die Wirkung der Aggregationskräfte hervorgebracht werden.

Diese Ansichten erhalten eine merkwürdige Bestätigung durch ein neues doppelt-brechendes Gefüge, welches ich vor vielen Jahren in der Chabasie entdeckt habe, und zum Gegenstand einer besonderen Mittheilung machen werde. In gewissen Exemplaren dieses Minerals bilden die Molecule in der Mitte einen regelmäfsigen Krystall, welcher die Erscheinungen einer regelmäfsigen Doppelbrechung zeigt; allein rund um den Kern in der Mitte bilden die Molecule nicht nur einen hemitropen Krystall, sondern auch die doppelt-brechende Kraft nimmt von Schicht zu Schicht ab, bis sie ganz verschwindet. Jenseits dieser Gränze erscheint sie wieder, aber mit einem entgegengesetzten Charakter und nimmt allmählig zu, bis zur Gränzfläche des Krystalls. Hier sind also die Intensitäten der Axen oder Pole, von welchen die Aggregationskräfte ausfliefsen, allmälig verändert worden, vermuthlich durch den Zutritt einer geringen Menge eines Stoffes, den die chemische Analyse nicht zu entdecken im Stande ist. Nehmen wir hier an, es seyen drei Axen da, und die fremden Theilchen haben die Aggregationskraft der gröfseren

Axe geschwächt, dann wird die doppelt-brechende Kraft allmälig mit der Intensität dieser Axe abnehmen, und endlich verschwinden, wenn diese drei Axen gleich geworden sind. Bei fortwährend verminderter Kraft der dritten Axe wird die doppelt-brechende Kraft mit entgegengesetztem Charakter wieder erscheinen, genau wie es bei der erwähnten Chabasie der Fall ist.

Aus der Abhängigkeit zwischen der Aggregationskraft und der doppelt-brechenden Kraft ist der Einfluſs der Hitze auf die doppelt-brechende Structur, wie sie die von Mitscherlich beim Gyps und Kalkspath, so wie die von mir beim Glauberit *) entdeckten Erscheinungen zeigen, leicht zu begreifen. Jener ausgezeichnete Chemiker hat durch directe Versuche gefunden, daſs Wärme ein Kalkspath Rhomboëder in Richtung der Axe ausdehnt, und in den auf dieser Axe senkrechten Richtungen zusammenzieht **); wodurch das Rhomboëder weniger stumpf wird, sich der Würfelform, die drei gleiche Axen hat, nähert, und in seiner Doppelbrechung abnimmt. Alle diese Vorgänge sind nothwendige Folgerungen aus den vorhergehenden Ansichten. Die Ausdehnung in Richtung der Axe und die Zusammenziehung in allen Durchmessern des Aequators verringeren die Zusammendrückung, welche die

*) *Edinburgh. Transact. Vol. XI.*

**) Es folgt aus dieser Thatsache, daſs massiver kohlensaurer Kalk, in welchem die Axen der Molecule jede mögliche Richtung besitzen, sich durch Hitze weder ausdehnen noch zusammenziehen, und daher ein unveränderliches Pendel bilden würde. Da in jedem massiven Kalkstück von gegebener Länge eben so viel ausdehnende als zusammenziehende Axen vorhanden sind, so werden sie sich zerstören, wenn die Ausdehnungen und Zusammenziehungen in jedem einzelnen Krystall einander gleich sind; sind diese aber den Längen jener proportional, so werden die Zusammenziehungen gröſser seyn, als die Ausdehnungen. In diesem Falle braucht man nur den Marmor mit einer gewöhnlichen sich ausdehnenden Substanz zu verbinden, um ein unveränderliches Pendel zu erhalten. Die Unruhe der Chronometer könnte demnach von Mineralien gemacht werden.

Axen der abgeplatteten Molecularsphäroïde erzeugen, und also auch die Doppelbrechung, so wie die Neigung der Rhomboëderflächen. Ebenso wird man beim Gyps und Glauberit die Ausdehnungen und Zusammenziehungen in solcher Beziehung zu den drei Axen stehend finden, dafs sich dadurch die Verwandlung der zweiaxigen Structur in die einaxige erklärt, so wie die darauf folgende Wiedererscheinung der zweiaxigen Structur in einer Ebene, senkrecht gegen die, in welcher die Axen bei gewöhnlicher Temperatur liegen.

Die Erscheinungen, welche Flüssigkeiten unter der Einwirkung von Hitze und Druck darbieten, so wie die der doppelt-brechenden Krystalle, wenn sie mechanisch zusammengedrückt oder ausgedehnt werden, stehen im vollkommnen Einklange mit den obigen Ansichten; wir sind demnach, selbst ohne den in diesem Aufsatz beschriebenen Fundamentalversuch, zu dem Schlusse berechtigt, dafs die Kräfte der Doppelbrechung nicht in den einzelnen Moleculen vorhanden sind *), sondern aus den mechanischen Kräften entspringen, durch welche diese Molecule zu starren Körpern vereinigt werden.

*) Wenn man indefs sphäroïdische Molecule annimmt, was im Sinne des atomistischen Systems nothwendig scheint, um die Verschiedenheit der Anziehung nach verschiedenen Richtungen zu erklären, so ist meines Erachtens auch kein Grund vorhanden, den Moleculen doppelte Strahlenbrechung abzusprechen; nur würde sie, gleichwie die Form der Molecule, wenn man diesen Elasticität beilegt, durch die gegenseitigen Attractionen allerdings abgeändert werden. Ganz anders stellt sich die Sache, wenn man, wie viele Physiker, voraussetzt, dafs die Lichtstrahlen oder die Undulationen des Aethers sich nur in den Räumen zwischen den Moleculen fortpflanzen; dann kann von Doppelbrechung der einzelnen Molecule wohl kaum mehr die Rede seyn. *P.*

IX. *Ueber die Doppelbrechung des zusammengedrückten Glases; von A. Fresnel.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XX. p.* 376. Seiner Beziehung wegen zu der vorhergehenden Abhandlung schien es mir nicht unpassend, diesen kleinen Aufsatz aus älterer Zeit hier einzuschalten. *P.*)

Nachdem Hr. Brewster gefunden, dafs das Glas, wenn man es nach *einer* Richtung comprimirt oder dilatirt, die Eigenschaft erhält, polarisirtes Licht zu färben, und dafs diese Farbenerscheinungen durchaus denen der doppeltbrechenden Krystallblättchen ähnlich sind, stand er nicht an, zu erklären, dafs das Glas durch Compression oder Dilatation die Structur der doppelt-brechenden Krystalle bekomme.

Anzunehmen, dafs das Glas, wenn auch nur unvollkommen, eine krystallinische Structur erhalte, ist meines Erachtens sehr gewagt. Es scheint mir nicht wahrscheinlich, dafs die homologen Seiten der letzten Theilchen des Glases während der Compression paralleler liegen als vor derselben. Nur so viel ist gewifs, dafs die Molecule in Richtung der Compression einander näher gerückt werden, als in Richtungen senkrecht darauf.

Was die Existenz der Doppelbrechung im comprimirten Glase betrifft, so haben sehr geschickte Physiker die Versuche des Hrn. Brewster nicht als einen Beweis für die Zweitheilung des Lichtes angesehen; denn sie glauben, ein zusammengedrücktes Glas könne die Polarisationserscheinungen der doppelt-brechenden Krystalle zeigen, ohne gerade alle übrigen optischen Eigenschaften derselben zu besitzen.

Nach der Hypothese von der beweglichen Polarisation ist die doppelte Strahlenbrechung des Glases keine nothwendige Folge seiner Farbenerscheinungen, ungeach-

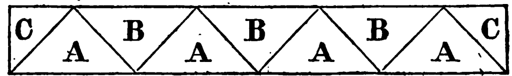
tet der vollkommnen Aehnlichkeit dieser mit denen einer Krystall-Lamelle. Nimmt man dagegen an, dafs diese Farbenerscheinungen, wie es Thomas Young zuerst gezeigt, vom gegenseitigen Einflufs der Strahlen herrühren, welche mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch das Krystallblättchen gegangen sind, so wird auch die Annahme fast unumgänglich, dafs beim comprimirten Glase die Farbenerscheinungen gleichfalls aus einem kleinen Unterschiede in dem Gange der dasselbe durchlaufenden Lichtstrahlen entstehen, mit einem Wort, dafs es doppelte Strahlenbrechung besitzt.

Obgleich ich diese Meinung seit geraumer Zeit angenommen hatte, so schien sie mir doch nicht so erwiesen, dafs ich eine experimentelle Bestätigung für überflüssig halten sollte. Diefs veranlafste mich im Jahre 1819 zu untersuchen, ob das Licht ein comprimirtes Glas wirklich mit zwei verschiedenen Geschwindigkeiten durchlaufe, und zwar durch die so genauen Verfahrungsarten, welche die Diffraction und das Interferenzprincip an die Hand giebt. Ich fand, dafs das Licht wirklich eine und dieselbe Glasplatte mit gröfserer oder geringerer Geschwindigkeit durchläuft, je nachdem der einfallende Strahl parallel oder senkrecht gegen die Compressionsaxe polarisirt ist, und ich mafs sogar die Unterschiede für verschiedene Grade der Condensation oder Dilatation bei einer gekrümmten Glasplatte. Nachdem ich diese Versuche gemacht, hegte ich keinen Zweifel mehr, dafs das Licht im comprimirten Glase doppelt gebrochen, und, bei schiefem Einfallswinkel, deutlich in zwei Bündel gespalten werde; denn diese Zerspaltung ist eine nothwendige mechanische Folge der beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichts in einem und demselben Mittel, man mag nun die Undulations- oder Emissions-Theorie annehmen.

Indefs schien es mir doch interessant, zwei Bilder mit dem comprimirten Glase hervorzubringen, um die Beweise für die doppelte Strahlenbrechung desselben zu

vervollständigen, und um sie denjenigen Physikern augenfällig zu machen, welche kein Zutrauen zu den auf Interferenz beruhenden Verfahrungsarten haben, oder welche, keine Hypothese über die mechanischen Ursachen der Refraction annehmend, die Zweitheilung des Lichtes nicht für eine nothwendige Folge der Existenz zweier Geschwindigkeiten ansehen. Dieſs war daher eine neue Gelegenheit, die Unfehlbarkeit des Interferenzprincips und die Richtigkeit der aus ihm gezogenen Schlüsse zu erweisen.

Da die doppelte Brechung des, selbst bis zum Zerspringen, comprimirten Glases sehr schwach ist, so würde ein einzelnes Prisma, selbst mit sehr stumpfem Winkel, keine merkliche Divergenz der Strahlen gegeben haben. Deshalb wandte ich 4 Prismen an *A*, *A*, *A*, *A*.



Sie wurden neben einander auf eine Ebene gelegt, so daſs sie ihren brechenden Winkel, der bei jedem ein rechter war, nach oben gewandt hatten und sich in ihren Längenkanten berührten. In Richtung dieser Kanten wurden die Prismen in einem Schraubstock zusammengepreſst, mittelst vier Schrauben, die gegen eine Stahlplatte drückten. Diese Stahlplatte war, wie eine zweite, gegen welche sich die Prismen mit ihren andern Enden stützten, auf der innern Seite erst mit Pappe und dann mit Holz bekleidet, damit das Glas regelmäſsiger gedrückt werde und nicht so leicht zerspringe; die Schrauben und ihre Mütter fanden ihren Stützpunkt im andern Backen des Schraubstocks.

Um diese vier Prismen zu achromatisiren, und in dem Gange der Lichtstrahlen die für den Versuch überflüssigen Ablenkungen zu verhindern, brachte ich zwischen dieselben drei Prismen *B*, *B*, *B*, gleichfalls von 90°, und an die Enden des Apparats zwei Prismen *C*, *C*, nur von 45°, so daſs ein rechtwinkliches Parallelepipedum von Glas gebildet wurde, welches die Strahlen fast in gerader Linie

und senkrecht gegen seine beiden Endflächen durchliefen. Damit diese leicht aus einem Prisma in das andere übergehen konnten, wurden die Prismen mit Terpenthin, der in seiner Brechkraft fast dem angewandten Kronglas von St. Gobain gleichkommt, an einander geklebt, so dafs nun das Licht durch die partiellen Reflexionen an den Uebergangsflächen wenig geschwächt wurde.

Die drei rechtwinklichen Prismen *B, B, B* und die beiden Halbprismen *C, C* von 45°, welche zum Achromatisiren der vier comprimirten Prismen *A, A, A, A* dienten, waren etwas kürzer als diese, damit sie keinen Druck erlitten. Man sieht nämlich ein, dafs sie, wenn sie wie letztere gedrückt und eben so stark gedrückt worden wären, die Wirkung dieser zerstört haben würden, weil sie ihren brechenden Winkel nach unten gekehrt hatten. Dagegen mufste sich bei den Prismen *A, A, A, A* die kleinste Divergenz zwischen dem gewöhnlichen und ungewöhnlichen Strahl von einem Prisma zum andern vergröfsern, weil ihre brechende Winkel sämmtlich nach einer Seite gewandt lagen.

Bei einem nach einer einzigen Richtung comprimirten Glase mufs die Axe der doppelten Strahlenbrechung mit der Compressionsaxe zusammenfallen, wie Hr. Brewster sehr richtig bemerkt hat. In einem Mittel mit einer einzigen Axe ist es aber immer die Richtung senkrecht gegen diese Axe, in welcher der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der gewöhnlichen und ungewöhnlichen Strahlen am gröfsten ist, in welcher man also die Divergenzen am sichtbarsten machen kann. Eben deshalb prefste ich die Prismen in Richtung ihrer Längenkanten, senkrecht gegen die Richtung, nach welcher das Licht durchlief. Auf diese Weise habe ich durch eine starke Compression Doppelbilder erhalten, die, in dem Abstande von einem Meter aufgefangen, um anderthalb Millimeter aus einander wichen.

Man könnte fürchten, dafs diese Spaltung des Lichts

in zwei Bündel nur von einigen Streifen im Glase herrührten; allein, wenn man die Stellung des Auges verändert, sieht man leicht, dafs diefs nicht der Fall ist; denn, wenn man auch den Abstand zwischen den Bildern sich verändern sieht, was von einer nicht überall gleichen Zusammendrückung der Prismen herrührt, so kann doch ein geübtes Auge diese Variationen nicht mit den von Streifen hervorgebrachten Erscheinungen verwechseln. Aufserdem, und diefs beseitigt alle Schwierigkeiten, ist eins der Bilder parallel der Compressionsaxe und des andern senkrecht gegen dieselbe polarisirt *).

Nach den Ideen, die ich mir über die mechanischen Ursachen der Doppelbrechung gebildet habe, glaube ich, dafs man beim Glase alle optischen Erscheinungen der einaxigen Krystalle hervorbringen kann, wenn man es nach *einer* Richtung comprimirt oder dilatirt, so wie alle Erscheinungen der zweiaxigen Krystalle, wenn man es nach zwei gegen einander senkrechten Richtungen in verschiedenem Grade zusammendrückt. Um mich deutlich über die Abänderungen zu erklären, welche ich dem Glase eingeprägt annehme, denke man sich einen Glaswürfel, in dem die Partikel, welche anfangs nach den drei Richtungen, senkrecht gegen die Flächen des Würfels, einen gleichen Abstand von einander besitzen, durch die Compression nach zwei dieser Richtungen einander genähert werden. Sind diese Compressionen gleich, so kommt man auf den Fall von einaxigen Krystallen zurück; sind sie aber ungleich, so wird das Glas dreierlei verschiedene Abstände zwischen seinen Moleculen nach drei unter einander rechtwinklichen Richtungen darbieten, und alle optischen Eigenschaften der zweiaxigen Krystalle besitzen. Die Neigung der beiden optischen Axen gegen diese drei

*) Da, wie vorhin gesagt, die parallel mit der Compressionsaxe polarisirten Strahlen, im Sinne der Undulationstheorie, die gröfsere Geschwindigkeit besitzen, so werden sie auch hier, wie im Quarz, weniger gebrochen als die senkrecht gegen jene Axe polarisirten Strahlen. *P.*

rechtwinklichen Richtungen wird sich aus den Verkürzungen der Dimensionen des Würfels leicht berechnen lassen. Ich habe diese Nachweisungen der Theorie noch nicht durch Versuche zu bestätigen unternommen, weil mir diefs wegen der fast unvermeidlichen Ungleichheit im Druck auf die verschiedenen Punkte einer und derselben Fläche des Glases sehr schwierig scheint; doch wird man vielleicht bei gehörigen Vorsichtsmafsregeln näherungsweise zu einer Bestätigung gelangen. In diesem Fall bin ich überzeugt, wird man die Thatsachen übereinstimmend mit den Resultaten der Rechnung finden.

Bevor ich diese Versuche unternehme, und sobald es meine Geschäfte erlauben, werde ich mit einer ähnlichen Säule von Prismen, wie ich oben beschrieb, die Doppelbrechung der Strahlen untersuchen, welche den Bergkrystall parallel seiner Krystallaxe durchlaufen.

Es sind vier oder fünf Bergkrystall-Prismen, mit ihrem brechenden Winkel nach derselben Seite gewandt, neben einander zu legen und durch Kronglas-Prismen zu achromatisiren. Die Ein- und Austrittsflächen eines jeden Krystall-Prisma's müssen gleich geneigt gegen die Axe seyn, und in Bezug von einem Prisma auf das andere müssen sie eine solche Neigung haben, dafs die Lichtstrahlen, welche das erste Prisma parallel mit seiner Krystallaxe durchlaufen haben, auch alle übrigen parallel mit deren Axen durchlaufen. Die beiden Bilder, welche man erhält, werden ein recht sonderbares Phänomen zeigen. Statt polarisirt zu seyn, wie alle aus doppelter Brechung hervorgehenden, welche man bisher beobachtete, werden sie, bei Betrachtung durch ein Kalkspath-Rhomboëder, die Charaktere des gewöhnlichen Lichtes darbieten; allein sie werden sich von diesem dadurch unterscheiden, dafs man sie nach zwei unter einander rechtwinklichen und um 45° gegen die Reflexionsebene geneigten Ebenen polarisirt finden wird, wenn man sie unter einem Winkel von etwa 50° zwei vollständige innere Reflexionen in einem Parallelepi-

lelepipedum von Glas erleiden läfst. Ich glaube diese Resultate, wenigstens als sehr wahrscheinlich, im Voraus ankündigen zu können, wegen der überraschenden und vielfältigen Aehnlichkeit zwischen den Farbenerscheinungen der senkrecht gegen die Axe geschnittenen Bergkrystall-Platten und denen, welche ich erhielt, als ich ein dünnes parallel der Axe geschnittenes Krystallblättchen zwischen zwei sich rechtwinklich kreuzende Glas-Parallelepipede legte, in denen polarisirtes Licht vor und nach seinem Durchgange durch das Krystallblättchen zwei vollständige Reflexionen erlitt, nach Ebenen, die mit dessen Hauptschnitt einen Winkel von 45° bildeten.

X. *Ueber die Gränze der Verdampfung; von Hrn. M. Faraday.*

(Aus dem *Journal of the Royal Institution of Great Britain, No. 1. p. 70.*, einer neuen Zeitschrift, welche an die Stelle des eingegangenen *Quarterly Journal of Science Literature and Art* getreten ist.)

Vor etwa vier Jahren wurde ich veranlafst, einige Bemerkungen und Beobachtungen über das Daseyn einer Gränze der Verdampfung niederzuschreiben, welche mit einer Stelle in den *Philosophical Transactions* vom Jahre 1826 beehrt wurden *). Nach der Bekanntmachung dieser Versuche stellte ich über denselben Gegenstand einige andere an, welche aber zu ihrer Beendigung eine sehr lange Zeit erforderten. Der Zweck dieses kurzen Aufsatzes ist, einen Bericht von ihren Resultaten zu geben.

Es handelte sich ursprünglich darum: Ob es für die Kraft der Verdampfung eine bestimmte Gränze gebe. Wasser liefert bei 220° F. einen so kräftigen Dampf und in solcher Menge, dafs er eine Dampfmaschine treibt; bei

*) Vergl. diese Annal. Bd. 85. S. 1. *P.*

120° sendet es viel weniger aus; bei 40° erheben sich auch noch Dämpfe aus ihm, und selbst unter 32° F. fährt es als Eis noch fort zu verdampfen. Keine Kälte, sie sey nun natürlich oder künstlich, ist stark genug, die Verdampfung des Wassers zu hemmen oder an offener Luft einen feuchten Körper am Trocknen zu hindern.

Mehrere Physiker, selbst H. Davy und Dalton, waren der Meinung, dafs die Verdampfungskraft mit sinkender Temperatur zwar fortwährend abnehme, aber niemals gänzlich aufhöre, und dafs demnach ein jeder starrer oder flüssiger Körper eine Atmosphäre von seiner eigenen Substanz um sich habe und in die Nachbarschaft verbreite, eine Atmosphäre, die zwar desto unbedeutender werde, je starrer der Körper und je niedriger die Temperatur sey, so dafs sie bei unzähligen Substanzen, wie Erden, Metallen u. s. w., sich gänzlich aller Beobachtung entziehe, die aber doch in gewissen Fällen auf die Fortleitung der Electricität von Einflufs sey, oder, sich in die Atmosphäre erhebend, dort besondere und seltsame Resultate hervorbringen könne.

Der Zweck meines früheren Aufsatzes war, zu zeigen, dafs die Verdampfungskraft wirklich eine bestimmte Gränze habe, und, dafs es eine grofse Zahl von Substanzen gebe, die bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen fix sind. Die Beweisgründe dafür wurden zuerst von der Schwerkraft hergenommen, wie sie Wollaston angewandt, um zu zeigen, dafs die Atmosphäre unseres Erdballs oben eine Gränze habe; und dann von der Cohäsionskraft. Jede derselben schien mir für sich hinreichend der Verdampfung eine Gränze zu stecken; und für die Hinlänglichkeit der letzteren Kraft führte ich in jenem Aufsatz mehrere Versuche an.

Es ergab sich, dafs, wenn auch Substanzen, wie Aether, Alkohol, Wasser, Jod u. s. w., durch keine Mittel ihrer Verdampfungskraft so gänzlich beraubt werden kön-

nen, dafs sie nicht im leeren oder lufterfüllten Raum ein wenig Dampf aussenden, dennoch andere Körper vorhanden sind, wie Eisen, Silber, Kupfer, überhaupt die meisten Metalle und die Erden, welche unter den gewöhnlichen Umständen, d. h. unterhalb ihrer Verdampfungsgränze, durchaus fix sind, und überdiefs, dafs wenige Körper ihre Verdampfungsgränze bei einer Temperatur liegen haben, die zu erreichen in unserer Macht stände. So ist das Quecksilber bei Temperaturen oberhalb 30° F. flüchtig, unterhalb 20° aber fix; und concentrirte Schwefelsäure, welche bei 600° F. siedet, ist fix bei den gewöhnlichen Temperaturen der Luft.

Es ist in Laboratorien bekannt, dafs die Verdampfung eines Körpers so kräftig unterstützt werden kann, dafs dadurch gewisse Destillationen möglich sind, welche sonst ganz fehlschlagen würden. Mehrere ätherische Oele, welche, wenn man sie für sich destilliren wollte, eine sehr hohe, zersetzend auf sie wirkende Temperatur erfordern würden, lassen sich, mit Wasser gemengt, bei viel niederer Temperatur und unverändert überdestilliren.

Man hat die Annahme gemacht, dafs der Wasserdampf, entweder durch eine Verwandtschaft zum Dampf des ätherischen Oels, oder auf irgend eine andere Weise, die Verdampfungskraft des Oels bei der angewandten Temperatur erhöhe, und es dadurch fähig mache überzudestilliren. Allein es unterliegt keinem Zweifel, dafs, wenn Luft oder eine andere elastische Substanz in gleicher Menge und in gleicher Weise, wie der Wasserdampf, mit dem bis 212° erhitzten Oele in Berührung käme, sie nach wohl bekannten Gesetzen den Dampf des ätherischen Oels, vielleicht in eben so grofser Menge, fortführen und übertreiben würde. Nur die Leichtigkeit, mit welcher der Wasserdampf, als überführendes Agens angewandt, sich verdichtet, gestattet auch jedem Theilchen des Oeldampfs sich zu verdichten, wogegen der bleibend elastische Zu-

stand der Luft eine gröfsere Portion des Oels in Dampfgestalt erhält, und daher die Ausbeute der Destillation verringert.

Es giebt indefs einige Erscheinungen, welche für die Idee zu sprechen scheinen, dafs das Wasser hie und da die Verdampfung noch in einer andern Weise begünstige, als es, wie oben bemerkt, ein dem Wasserdampf gleiches Volumen Luft thun würde. Es war daher zu ermitteln, ob Substanzen, die, gemäfs den obigen Betrachtungen und nach den hohen Temperaturen, bei welchen sie merklich verdampfen, als fix bei gewöhnlichen Temperaturen anzusehen sind, wohl einen merklichen Grad von Flüchtigkeit erhalten würden, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser oder seinem Dampf in Berührung setzt. Bekanntlich ist eine Theorie der Meteorsteine auf die Voraussetzung gegründet, dafs die in diesem enthaltenen erdigen und metallischen Stoffe als Dampf der Substanzen gleicher Natur auf der Erdoberfläche emporstiegen, dafs dieser zwar anfänglich ungemein verdünnte Dampf sich anhäufe, und, nachdem er durch einige natürliche Processe in den oberen Regionen der Atmosphäre verdichtet worden, die ungewöhnlichen Massen bilde, welche von Zeit zu Zeit auf die Erde fallen. Diese Theorie hat den merkwürdigen Umstand für sich, dafs, unter den vielen Substanzen, die bisher in den Meteorsteinen und dem Meteoreisen gefunden wurden, keine sind, die nicht auch auf unserer Erde angetroffen würden *); auch kann sie die dampfbildende Wirkung des Wassers, wenn es eine giebt, für sich in Anspruch nehmen, denn die Verdampfung des

*) Dieser sehr merkwürdige Umstand ist kein *Beweis* dafür, dafs die Meteorsteine auf irgend eine Weise auf unserm Planeten entstanden sind; können wir aber aus andern Gründen zeigen, dafs sie fremden Ursprungs sind, so würde diefs zu dem Schlusse führen, dafs die Substanzen, welche zum Bau der Erde gedient haben, dieselben sind, wie die, aus denen das ganze übrige Weltall besteht.

Wassers ist eine der wichtigsten, ausgedehntesten und ununterbrochensten Operationen, die zwischen der Erdoberfläche und der sie umhüllenden Atmosphäre vor sich gehten.

Im Herbste 1826 reinigte ich mehrere mit Stöpsel versehene Flaschen sorgfältig, auch schmolz ich einige Röhren an einem Ende zu, die als kleinere Gefäfse in die Flaschen gestellt werden sollten. Dann brachte ich gewisse Substanzen in die Röhren, und Auflösungen von andern in die Flaschen. Die Röhren wurden auf solche Weise gestellt, dafs nur auf dem Weg der Verdampfung von einer Substanz etwas zu der anderen gelangen konnte. Die Flaschen wurden darauf verstöpselt, sorgfältig überbunden, und in einen dunklen Schrank gestellt, wo sie, abgerechnet einige gelegentliche Untersuchungen, beinahe 4 Jahre ruhig stehen gelassen wurden.

No. 1. Die Flasche enthielt eine klare Lösung von schwefelsaurem Natron mit einem Tropfen Salpetersäure, die Röhre dagegen Krystalle von Chlorbarium. Mehr als die Hälfte des Wassers war mittelst Verdampfung in die Röhre übergegangen und hatte hier über den Krystallen eine Lösung von Chlorbarium gebildet; allein sie sowohl wie die zurückgebliebene Lösung von schwefelsaurem Natron war vollkommen klar. In keiner von beiden fand sich auch die geringste Spur von schwefelsaurem Baryt, so dafs weder das Chlorbarium noch das schwefelsaure Natron mit dem Wasser schien verflüchtigt worden zu seyn.

No. 2. Die Flasche enthielt eine Lösung von salpetersaurem Silber, die Röhre geschmolzenes Chlornatrium. Das Wasser war gänzlich vom Silbersalz zum Kochsalz übergegangen; allein keines von beiden enthielt eine Spur von Chlorsilber. Es war also weder salpetersaures Silber mit dem Wasser destillirt, noch Chlornatrium zu dem Silbersalz übergegangen.

No. 3. In der Flasche: eine Lösung von Chlorcalcium; in der Röhre: Krystalle von Oxalsäure. Hier war

das Wasser beim Chlorcalcium geblieben. Als die Oxalsäure in die Röhre geschüttet wurde, lag sie locker auf einander, zahlreiche Zwischenräume in sich fassend, und, einen Zoll unter dem oberen Rande der Röhre, eine sehr unregelmäfsige Oberfläche bildend. In den Zwischenräumen zeigte sich nichts Besonderes; allein oben hatte sichtlich eine Sublimation der Oxalsäure statt gefunden, denn es hatten sich auf den Krystallen und auf dem Glase neue Krystalle in aufserordentlich dünnen und farbenspielenden Blättchen gebildet. Sie erhoben sich in der Röhre nicht weiter als bis zum Niveau des meist hervorragenden Theils der ursprünglichen Oxalsäure. Ueber dieser war keine Sublimation sichtbar; es schien vielmehr als hätten die höchsten Theile der Säure Dämpfe ausgehaucht, die niedersanken und auf den in der Nähe darunter liegenden Flächen Krystalle bildeten, aber als sey kein Dampf zu dem oberen Theil der Röhre empor gestiegen. Bei Untersuchung der Lösung durch einen oder zwei Tropfen reinen Ammoniaks, fand sich, dafs ein geringer Niederschlag von oxalsaurem Kalk entstand. Der Versuch zeigt also, dafs die Oxalsäure bei gewöhnlichen Temperaturen flüchtig ist, und dafs sie nicht blofs Krystalle in der Röhre gebildet hatte, sondern auch zu der Lösung des Chlorcalciums übergegangen war.

No. 4. In der Flasche: halb Schwefelsäure und halb Wasser; in der Röhre: krystallisirtes Kochsalz. Kein Wasser war zu dem Salze übergegangen. Nach Oeffnung der Flasche wurde die klare verdünnte Schwefelsäure auf Chlorwasserstoffsäure geprüft; allein es war keine Spur von ihr zu finden. Mithin war unter diesen Umständen kein Chlornatrium verflüchtigt worden.

No. 5. In der Flasche: eine Lösung von Chlorcalcium; in der Röhre: Krystalle von oxalsaurem Ammoniak. Das oxalsaure Ammoniak schien ganz unverändert geblieben zu seyn. Die Lösung des Chlorcalciums war vollkommen klar; als aber ein wenig reines Ammoniak hin-

zugesetzt wurde, entstand ein sehr schwacher Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

No. 6. In der Flasche: etwas Kalilösung; in der Röhre: arsenige Säure in Stücken und Pulver. Diese Flasche wurde wegen ihres Ansehens im October 1827 geöffnet, blieb aber dann drei Jahre lang ungestört stehen. Die arsenige Säure war allem Ansehen nach unverändert geblieben. Die Kalilösung war trübe und unrein. Bei chemischer Untersuchung zeigte sich, dafs sie stark auf das Glas gewirkt hatte. Sie hatte so viel Kieselerde gelöst, dafs sie, auf Zusatz einer Säure, eine weiche Gallerte bildete; auch hatte sie Bleioxyd gelöst, doch war keine Spur von arseniger Säure in derselben, so dafs diese Substanz, obgleich sie bei 600° reichlich verfliegt, im Beiseyn von Wasserdampf und Luft in gewöhnlichen Temperaturen keinen Dampf geliefert hatte.

No. 7. enthielt, des Vergleiches wegen, ein wenig von der zu diesen Versuchen angewandten Schwefelsäure.

No. 8. In der Flasche: halb Schwefelsäure und halb Wasser; in der Röhre: Stücke von Salmiak. Beim Oeffnen der Flasche sahen die Salmiakstücke ganz unverändert aus: es war um sie her keine Feuchtigkeit, noch schienen sie mir irgend zerfallen zu seyn. Die verdünnte Schwefelsäure, mit schwefelsaurem Silber untersucht, gab keine Spur von Salzsäure, so dafs das Salmiak, unter diesen Umständen, fix zu seyn scheint.

No. 9. In der Flasche: eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd; in der Röhre: Krystalle von Kaliumeisencyanür. Beide waren unverändert. Es war kein Berlinerblau zu sehen, weder bei den Krystallen noch in der Lösung. Keins dieser Salze hatte sich verflüchtigt.

No. 10. In der Flasche: etwas Kalilösung; in der Röhre: Stücke Calomel. Hier hatte das Kali auf das Glas gewirkt, wie in No. 6.; allein hinsichtlich der Flüchtigkeit des Calomels war nicht die geringste Spur zu entdecken. Es fand sich in der Kalilösung weder schwar-

zes Oxyd, noch irgend eine andere Substanz, welche die Annahme erlaubt hätte, dafs Calomel übergegangen wäre.

No. 11. In der Flasche: Kalilösung; in der Röhre: Stücke von Aetzsublimat. Hier hatte das Kali wie vorhin gewirkt; auch war Kohlensäure durch den Stöpsel eingedrungen, so dafs das Kali nicht mehr kaustisch war; es waren aber deutliche Anzeigen von Sublimation des Quecksilberchlorids da, und kleine Krystalle von denselben fanden sich selbst unten an dem Stöpsel der Flasche sitzend. Mithin ist der Aetzsublimat in gewöhnlichen Temperaturen flüchtig.

No. 12. u. 13. In den Flaschen: Lösung von chromsaurem Kali; in der einen Röhre: gepulvertes Chlorblei, in der andern: Krystalle von salpetersaurem Blei. In beiden Versuchen hatte das chromsaure Kali auf das Blei des Glases gewirkt und dasselbe gelb und trübe gemacht, so dafs sich über die Unflüchtigkeit der Bleisalze nicht entscheiden liefs.

No. 14. In der Flasche: Lösung von Jodkalium; in der Röhre Chlorblei. Beide waren unverändert geblieben. Die Lösung des Jodkaliums war vollkommen klar und farblos, und keine Spur vom Chlorblei übergegangen.

No. 15. In der Flasche: Lösung von Chlorcalcium; in der Röhre: Krystalle von kohlensaurem Natron. Ein Theil des Wassers war zu dem kohlensauren Natron übergegangen; allein dieses, wie die zurückgebliebene Lösung von Chlorcalcium, war vollkommen klar. Von keinem Salze hatte sich demnach etwas verflüchtigt.

No. 16. In der Flasche: verdünnte Schwefelsäure; in der Röhre: Stücke von salpetersaurem Ammoniak. Das Letztere war ein wenig feucht. Die Säure zeigte bei Untersuchung einen Gehalt von Salpetersäure, während die Probesäure No. 7. ganz frei von derselben war. Es scheint demnach, als sey das salpetersaure Salz in gewöhnlichen

Temperaturen flüchtig; doch ist es eben so möglich, dafs in demselben eine langsame Zersetzung statt fand, und so Salpetersäure oder deren Elemente übergingen.

No. 17. In der Flasche: Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; in der Röhre: Krystalle von Kaliumeisencyanür. Die Krystalle hatten das Wasser meist von dem Kupfersalz angezogen; allein die Lösung des Kalisalzes besafs, wie die des Kupfersalzes, ihre eigenthümliche Farbe. Keins war gebräunt, mithin auch keins der Salze verflüchtigt worden.

No. 18. In der Flasche: Lösung von essigsaurem Blei; in der Röhre: Jodkalium. Das Bleisalz war nun trocken, indem das Jodkalium alles Wasser an sich gezogen hatte; auch bildete diefs eine braune Lösung mit einem Gehalt von freiem Jod. Wahrscheinlich war ein wenig Essigsäure übergegangen und hatte diese Veränderung im Jodkalium erzeugt. Es war kein Jodblei in der Röhre zu sehen, wohl aber in der Flasche, sehr wahrscheinlich in Folge der Verdampfung des freien Jods aus der Lösung in der Röhre.

Es ist demnach, wie aus diesen Versuchen erhellt, kein Grund da zu glauben, dafs Wasser oder sein Dampf denjenigen Substanzen Flüchtigkeit, selbst im schwächsten Grade, ertheile, welche für sich ihre Verdampfungsgränze oberhalb der gewöhnlichen Temperaturen liegen haben, und eben so wenig kann also eine in der Natur vorkommende Verdampfung Wirkungen der Art in der Atmosphäre erzeugen.

Es erhellt ferner, dafs salpetersaures Ammoniak, Quecksilberchlorid, Oxalsäure und vielleicht oxalsaures Ammoniak zu den Substanzen gehören, die in gewöhnlichen Temperaturen Dampf entwickeln.

XI. *Vermischte Bemerkungen;*
von Dr. Carl Bergemann.

1) Ueber die chemische Natur der Gehäuse der Blutigel

Durch Hrn. Kuntzmann, dem wir sehr schätzbare Untersuchungen über die Natur der Blutigel (*Hirudo off.*) verdanken, wurde ich zur Anstellung einiger Versuche mit den Cocons der Blutigel aufgefordert, um die Stoffe, aus denen diese künstlichen Gebilde dargestellt sind, zu ermitteln. Die grofse Aehnlichkeit, die diese Cocons in ihrer Textur mit dem gewöhnlichen Badeschwamm zeigen, hatte zu der Vermuthung veranlafst, dafs dieselben vielleicht auch Jod in ihrer Mischung enthalten möchten, obgleich das Vorkommen des Jods im organischen Naturreich bisher nur in im Meere lebenden Thieren nachgewiesen ist. Die Gegenwart des Jods wurde durch die Versuche nicht bestätiget; jedoch möchte die Mittheilung des Resultats nicht ganz ohne Interesse seyn, da diese Hüllen, meines Wissens, noch keiner chemischen Untersuchung unterworfen waren.

Eine Beschreibung über den Bau und über die Bildung der Blutigelgehäuse kann ich übergehen, da dieser Gegenstand mehrfach zur Sprache gebracht ist *), und mich sogleich zu der chemischen Untersuchung derselben wenden.

*) *Journal de Pharmacie et des Sciences accessoires. No. XII. Decemb.* 1824. *p.* 593. Daraus übersetzt in Buchner's Rep. f. d. Ph. Bd. 21. Hft. 2. S. 194. Im Auszug in Froriep's Notizen f. Natur- und Heilkunde, No. 221. 1825.
Wagener, in Hecker's Annalen der ges. Heilkunde. 1827. Oct. S. 129. Kuntzmann in Hufeland's Journ. Febr. 1827. S. 117.

Die Masse, aus welcher die Blutigelgehäuse zusammengesetzt sind, ist im trocknen Zustande weich und elastisch, jedoch von keinem grofsen Zusammenhange, und läfst sich noch ziemlich leicht zerreifsen. Die Haut, welche die innere Fläche bildet, ist spröder als die sie nach aufsen bedeckenden, durch Fäserchen gebildeten, Zellen. Werden die getrockneten Gehäuse in Wasser gelegt, so schwellen sie auf und ihre Elasticität nimmt bedeutend zu. Durch Zusammenpressen läfst sich das aufgenommene Wasser schnell wieder entfernen, ohne dafs die einzelnen Fäserchen oder die ganzen Zellen ihre Form dabei veränderten; — kurz ihr Verhalten kommt in dieser Beziehung ganz mit dem des gewöhnlichen Badeschwamms überein. Durch wiederholtes Anfeuchten mit Wasser und Trocknen erleiden sie keine Veränderung. Durch Behandlung mit heifsem Wasser wird das Aufschwellen noch vermehrt und die ganze Masse wird weicher. Spiritus verhält sich gegen die Gehäuse wie das Wasser. Bei gelindem Trocknen ziehen sie sich zusammen, schrumpfen ein, und die Elasticität verschwindet nach und nach in dem Grade, dafs sie sich zum Pulver zerreiben lassen. Bei stärkerem Erhitzen oder auf glühende Kohlen gebracht, bläht sich die Masse bedeutend auf, entzündet sich, schmilzt und hinterläfst eine schwer einzuäschernde Kohle. Beim Verbrennen zeigt sich ein starker empyreumatischer Geruch, dem der brennenden Federn ähnlich.

Wasser und Spiritus lösen, wie aus dem Gesagten hervorgeht, die Masse nicht auf. Säuren dagegen, so wie die Alkalien, bewirken die Lösung sehr bald. Waren aber die Gehäuse scharf getrocknet, so wirkten selbst die Säuren etwas schwieriger ein. Die alkalischen Lösungen erlitten durch den Zusatz der Säuren eine Fällung.

Nach diesem Verhalten besteht also die Hauptmasse der Gehäuse der Blutigel aus verhärtetem Schleim, der in seinen Eigenschaften mit dem in der Wolle, den Haaren, Federn u. s. w. übereinkommt.

Um doch wenigstens das quantitative Verhältnifs der unorganischen Stoffe zu den organischen bestimmen zu können, wurde so viel von den Gehäusen, als es der Vorrath erlaubte, eingeäschert. Das Gewicht derselben betrug nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur 0,6 Grm., und die Menge der erhaltenen Asche 0,015 Grm. oder 2,5 Procent. Die Asche war nicht vollkommen auflöslich in Säuren, und bestand aus kohlensaurem Kalk und etwas Kieselerde, welche letztere aber wahrscheinlich nur als feine Sandkörnchen in den einzelnen Zellen haftete.

2) Untersuchung eines Harnsteins.

Die mehrfach bezweifelte Existenz der aus kohlensaurem Kalk bestehenden Harnsteine, auf deren Vorkommen Marcet zuerst aufmerksam machte, und die später von Frommherz *) ebenfalls beobachtet wurden, war die Veranlassung zur Untersuchung einer Concretion, die sich in kleinen Stücken, ungefähr von der Gröfse eines Nadelknopfes, in geringer Menge abgesondert hatte. — Die Farbe dieser Fragmente war sowohl auf der Oberfläche als im Innern sich gleich, und bildete ein schmutziges Weifs, welches an einzelnen Stellen in's Gelbe überging; die Gestalt war meist eine etwas abgerundete, jedoch ohne Regelmäfsigkeit; concentrische Lagen konnten an keinem Exemplare bemerkt werden, eben so wenig wie sich durch Hülfe des Vergröfserungsglases eine krystallinische Structur der einzelnen Theilchen oder ein besonderer Kern in der Mitte der Steine unterscheiden liefs. Die Härte der Masse war nicht bedeutend, schon zwischen den Fingern liefs sich dieselbe zum Staube zerdrücken.

Der Einwirkung der Hitze ausgesetzt, färbten sich die Concretionen schwarz, in Folge einer geringen Menge eines organischen Stoffes; bei der Glühhitze erschien aber

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. XVI. p. 329.

die weifse Farbe wieder, ohne dafs das Volumen oder die Gestalt eine Veränderung erlitten hätten.

Eine vollständige und farbenlose Auflösung bewirkten die meisten Säuren, selbst im verdünntesten Zustande, die immer unter starker Entwicklung von Kohlensäure erfolgte. Die Auflösungen wurden auf alle die übrigen Säuren, besonders auf Kleesäure und Phosphorsäure, die sonst an Kalk gebunden bisher in den Harnsteinen aufgefunden sind, vergeblich geprüft. Harnsäure war ebenfalls nicht vorhanden, wie sich bei dem Erwärmen eines Bruchstücks der Masse auf einer Glasscheibe, nachdem es mit Salpetersäure befeuchtet war, zeigte.

Basische Körper waren, aufser Kalk, in dem untersuchten Exemplar ebenfalls nicht vorhanden. Die salpetersaure Auflösung wurde mit Aetzkali versetzt und auch auf Ammoniak geprüft, welches sich jedoch weder durch den Geruch, noch durch die Bildung von weifsen Nebeln, bei Annäherung eines mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Stäbchens, zu erkennen gab.

Kohlensaurer Kalk ist also als Hauptbestandtheil der untersuchten Masse zu betrachten. Die schwarze Färbung, die dieselbe beim Glühen erleidet, beweist die Gegenwart einer animalischen Substanz, die der geringen Quantität wegen nicht näher bestimmt werden konnte, wahrscheinlich aber nur aus einer schleimigen Materie bestehen möchte, die das Bindemittel der Concretionen ausmachte.

Der anhaltende Gebrauch von Kohlensäure-haltigen Wässern und jungen Weinen entfernte diese Steine vollständig aus dem Körper und verhinderte ihre Wiederentstehung.

3) Untersuchung einer Fettgeschwulst.

Die untersuchte Fettmasse hatte sich an dem Rücken eines Mannes gebildet und eine ausgezeichnete Gröfse erlangt. Die Farbe derselben war äufserlich grauweifs, im Innern dagegen gelblich. Die Consistenz geringer als die

des gewöhnlichen Menschenfettes, und die Schmelzbarkeit ebenfalls gröſser.

Durch Behandlung mit kochendem Alkohol wurde der Oelstoff von dem Talgstoff getrennt, die Quantität des ersteren war aber etwas bedeutender, als sie in den normalen Fettgebilden sich zu finden pflegt. Die leicht schmelzbare Masse mit Wasser behandelt, lieferte eine Auflösung von Eiweiſsstoff, welches, nachdem die Flüssigkeit bei gelinder Temperatur concentrirt war, durch alle für den Eiweiſsstoff empfindlichen Reagentien sich nachweisen lieſs. Fleischextract (*Osmazom*) enthielt die Geschwulst nicht. Zur Entdeckung desselben wurde die Auflösung des Eiweiſsstoffes gelinde concentrirt und das Eiweiſs durch Alkohol gefällt, die von dem Coagulum abfiltrirte Flässigkeit darauf beinahe bis zur Trockne gekocht und mit Alkohol behandelt, wodurch jedoch nichts aufgelöst wurde. Einen gummiartigen Körper, wie Nees v. Esenbeck d. j. *) ihn in einer Fettgeschwulst fand, konnte ich nicht entdecken.

Zur Bestimmung der mineralischen Stoffe wurde ein Theil der Geschwulst verbrannt und die zurückbleibende Asche untersucht. Dieselbe bestand gröſstentheils aus phosphorsaurer Kalkerde mit einer geringen Menge kohlensaurem Kalk.

4) Untersuchung zweier hydropischen Flüssigkeiten.

Wenn wir auch in den hydropischen Flüssigkeiten meistentheils immer dieselben Bestandtheile antreffen, so findet doch in quantitativer Hinsicht oft ein sehr bedeutender Wechsel statt, der sich besonders auf das vorhandene Eiweiſs und auf den Kochsalzgehalt bezieht. Daſs der Gehalt an Eiweiſsstoff mit der Krankheit zunimmt, ist eine alte Erfahrung, jedoch sind auch Fälle bekannt, wo derselbe nur wenige Procent beträgt, dagegen die Menge des Kochsalzes bedeutend steigt. Dieser letzte

*) Kastner's Archiv. XII. 460.

Fall ist für die Besiegung der Krankheit der günstigste, und selten pflegt das einmal abgezapfte Wasser sich wieder zu ergänzen. Die Farbe einer solchen Flüssigkeit war schwach gelblich, der Geruch fade und der Geschmack salzig, die Durchsichtigkeit vollständig, und selbst beim Kochen schied sich kein flockiger Körper aus. 3000 Gr. einer solchen Flüssigkeit, bei gelinder Temperatur bis zur Trockne verdampft, lieferten einen 50,1 Gr. schweren festen Rückstand.

Die quantitative Zusammensetzung von 1000 Gr. war Folgende:

Wasser	983,3 Gr.
Eiweifs	2,0 —
Kohlensaures Natron .	1,6 —
Kochsalz	8,9 —
Phosphorsaures Natron .	0,5 —
Schleimige Stoffe . .	1,2 —
	997,5 Gr.

Eine andere nur qualitativ untersuchte hydropische Flüssigkeit besafs eine schwach grünlich-gelbe Farbe, besafs den faden Geruch, den diese Flüssigkeiten immer zeigen, dagegen keinen auffallend salzigen Geschmack. Das Fluidum war dickflüssiger, klebrig, liefs sich zwischen den Fingern zu Fäden ziehen und schäumte beim Schütteln stark. Die aufgelösten Stoffe bestanden aus vielem Eiweifsstoff, wenig kohlensaurem, salzsaurem und phosphorsaurem Natrum, aufserdem etwas milchsaurem Natrum (?) (*Osmazom*) und einer schleimigen Materie.

Die Quantität des Eiweifses war so bedeutend, dafs die Flüssigkeit bei dem Erhitzen vollständig gerann, und die Gefäfse, worin der Versuch angestellt wurde, umgewendet werden konnten, ohne dafs sich etwas abschied. Die Reagentien, welche den Eiweifsstoff fällen, brachten so bedeutende Niederschläge hervor, dafs meistentheils nur eine zusammenhängende Masse entstand, ungefähr wie

es das, nicht durch Wasser verdünnte, Eiweifs in den Eiern zeigt.

XII. *Beleuchtung mit natürlichem Gase; Heizung mit Mineralwasser.*

Bereits im vorigen Bande dieser Annalen, S. 603., wurde wurde auf das häufige Vorkommen von Kohlenwasserstoffgas am Südufer des Eriesee's aufmerksam gemacht. Ein neues Beispiel davon liefert das Dorf Fredonia, im Staat New-York, ungefähr 2 engl. Meilen südlich von genanntem See. Es wird gegenwärtig ganz durch Gas erleuchtet, das aus einem in Stinkstein hinabgeführtem Bohrloch hervorströmt, und das man, nachdem es in einem Gasometer aufgefangen ist, durch Röhren in die Wohnungen leitet. Die Unternehmer der Anstalt liefern die Flamme für 1½ Dollar jährlich; das Licht dieses Gases ist jedoch nicht so lebhaft wie das des künstlichen (*Journ. of the Roy. Inst.* 1. 203.).

Gewissermafsen ein Seitenstück hiezu bildet die Anwendung, welche man in Chaudes-Aigues, im Departement Cantal, von der heifsen Quelle, *fontaine du Par*, gemacht hat. Das Wasser dieser Quelle besitzt eine Temperatur von 80° C. und ist deshalb, da es zugleich sehr reichlich fliefst (160 Liter zu der Minute), schon seit langer Zeit zu verschiedenen ökonomischen Zwecken benutzt. Seit 1815 wird es auch zu einer regelmäfsigen Heizung der Wohnungen angewandt; sieben Achtel von den 350 Häusern der Stadt werden gegenwärtig, von Anfang Nov. bis Ende April, durch eine zweckmäfsige Röhrenleitung mit diesem wohlfeilen Heizmittel versehen, das, nach Hrn. Berthier's Berechnung, den Einwohnern einen Wald von 540 Hectaren Fläche ersetzt. Seit 1827 benützt man überdiefs die Wärme des Wassers, auf Vorschlag des Hrn. d'Arcet, zum Ausbrüten von Hühnereiern (*Bullet. univers. Sect. V. T. XIV. p.* 237.).

Meteorologische Beobachtunge

Tag.	Barometer bei 0° R.			Thermometer R.			Thermograph.		Hygrom	
	9 U.	12 U.	3 U.	9 U.	12 U.	3 U.	Min.	Max.	9 U.	12 U
1	339,06	338,71	338,38	+13,5	+15,9	+17,3	+ 7,8	+17,4		
2	38,16	37,90	37,59	15,8	17 4	17,9	10,3	17,8		
3	37,27	37,12	36,33	15,0	16,1	18,0	10,5	18,4		
4	34,62	34,72	34,95	17,8	19,8	19,4	12,1	20,6		
5	36,98	37,04	37,01	15,3	17,3	18,7	12,3	18,6		
6	36,87	36,42	36,12	14,6	18,4	19,3	9,5	19,3		
7	36,50	36,44	36,25	11,2	13,9	16,7	9,0	17,1		
8	34,69	34,87	34,96	11,7	17,5	17,1		,		
9	34,70	34,46	33,80	12,2	13,3	13,8	11,5	13,7		
10	35,18	35,66	35,48	14,1	16,8	17,6		17,6		
11	35,26	35,19	35,28	+17,1	+15,3	+ 9,9	+11,5	+15,4		
12	35,29	35,16	34,81	13,3	14,1	14,1	9,4	16,8		
13	32,80	32,35	32,34	10,1	10,5	12,2		13,0		
14	31,70	31,49	31,12	10,1	11,0	12,5	7,3	12,5		
15	30,58	30,53	30,51	11,1	12,3	12,9	6,9	13,7		
16	31,40	31,59	31,88	11,5	14,1	14,5	6,7			
17	31,96	32,11	32,25	12,3	13,0	13,7	7,5	16,4		
18	33,70	33,91	34,00	8,4	12,8	14,7	6,8	13,2		
19	33,32	33,13	,	14,3	14,7		7,3			
20	32,61	31,66	31,47	13,3	14,5	14,2	8,5	16,4		
21	30,18	30,06	39,90	+10,1	+11,3	+13,0	+ 7,1	+13,5		
22	29,73	29,44	28,76	13,0	13,2	13,4	7,1	15,4		
23	32,38	33,06	33,67	11,4	11,4	12,9	7,8	13,0		
24	35,59	35,81	35,84	12,4	13,3	14,2	9,0	14,4		
25	36,34	36,21	35,81	14,3	17,2	17,3	7,2	17,8		
26	35,41	35,25	35,08	17,4	19,3	21,7	12,2	21,8		
27	34,29	33,87	33,41	20,0	25,1	25,6	14,6	25,7		
28	34,06	34,94	35,54	15,7	14,1	15,7				
29	35,61	35,44	35,27	16,3	19,5	18,5				
30	36,11	36,05	35,47	16,6	18,7	17,9				
	336,40	336,33	336,09	14,12	16,64	17,58				
	332,86	332,71	332,63	12,15	13,23	13,19				
	333,52	333,56	333,34	14,72	16,31	17,02				
	334,38	334,65	334,41	13,66	15,39	15,49				



angestellt in Berlin. — Juni 1830.

r.	Wind.			Wetter.		
3 U.	9 U.	12 U.	3 U.	9 U.	12 U	3 U.
	SW.	W.	SW.	bedeckt	heiter	beiter
	S.	SW.	W.	heiter	vermischt	vermischt
	O.	O.	O.	- -	heiter	heiter
	S.	S.	SW.	vermischt	vermischt	vermischt
	W.	W.	W.	heiter	heiter	heiter
	O.	O.	NO.	- -	- -	
	NW.	NW.	NW.	- -	- -	heiter
	W.	W.	W.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
	O.	O.	O.	- - -	- -	vermischt
	SW.	SW.	SW.	vermischt	heiter	heiter
	NNW.	NW.	NW.	vermischt	bedeckt	Regen
	W.	W.	W.	heiter	- -	bedeckt
	SW.	W.	W.	Regen	Regen	- -
	SW.	SW.	SW.	bedeckt	bedeckt	- -
	SW.	W.	S.	- -	- -	vermischt
	SW.	W.	NW.	vermischt	vermischt	heiter
	W.	W.	W.	- -	bedeckt	bedeckt
	W.	W.	W.	bedeckt	- -	- -
	S.	SW.		vermischt	heiter	heiter
	S.	S.	S.	- -	vermischt, Reg.	vermischt
	W.	W.	W.	bewölkt	bewölkt, regnigt	heiter
	SO.	SW.	SW.	vermischt	Regen	Regen
	W.	W.	W.	bedeckt	bedeckt	vermischt
	W.	W.	W.	vermischt	vermischt	heiter
	SO.	SO.	O.	heiter	heiter	vermischt
	O.	O.	O.	vermischt	- -	heiter
	O.	O.	O.	heiter	- -	- -
	W.	W.	W.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
	SO.	SO.	SO.	heiter	vermischt	vermischt
	N.	O.	O.	- -	regnigt	regnigt
	Mittel vom 1 bis 10					
	Mittel - 11 - 20					
	Mittel - 21 - 30					
	Mittel - 1 - 30					

Meteorologische Beobachtung

Tag.	Barometer bei 0° R.			Thermometer R.			Thermograph.		Hygr	
	9 U.	12 U.	3 U.	9 U.	12 U.	3 U.	Min.	Max.	9 U	12
1	335,94	336,08	335,97	+19,5	+21,6	+21,9	+14,3	+22,4		
2	34,76	34,65	34,26	22,3	23,7	23,3	16,1	24,3		
3	35,96	35,99	36,02	17,1	19,1	19,2	15,4	20,2		
4	38,22	38,02	37,70	16,4	18,2	20,0	11,6	20,2		
5	26,28	35,77	35,14	19,8	25,0	26,7	13,1	27,0		
6	34,82	34,88	34,53	20,7	18,7	19,7				
7	34,87	34,83	34,74	13,1	16,2	15,1				
8	33,70	33,30	33,05	15,1	16,1	16,6	10,2	17,6		
9	33,05	33,43	33,56	14,3	14,7	15,7	10,2	15,9		
10	34,10	33,97	33,50	15,5	17,5	18,2	9,8	18,6		
11	31,85	31,94	32,22	+12,3	+13,2	+14,3	+12,2	+16,1		
12	35,29	35,68	35,69	15,3	17,0	19,2	12,2	19,3		
13	35,73	35,08	34,14	17,6	20,5	22,4	12,1	22,6		
14	35,02	35,43	35,55	13,2	15,6	16,3	11,3	10,6		
15	33,00	32,79	32,98	16,8	19,8	19,0	11,0	20,4		
16	35,14	35,22	35,18	15,6	15,7	16,0	11,0	16,7		
17	34,97	35,00	34,92	14,6	14,4	15,1	11,8	17,0		
18	34,41	34,10	31,87	10,3	11,3	10,3	10,0	11,3		
19	31,31	30,93	30,41	10,2	10,3	11,4	8,8			
20	28,14	28,73	20,09	8,4	16,8	11,2	8,2	11,7		
21	30,66	30,96	31,55	10,3	10,0	13,1	9,4	13,6		
22	33,82	33,87	33,82	11,5	12,3	14,7	8,7			
23	35,02	35,17	35,19	11,2	14,3	15,0	9,6	15,2		
24	34,79	34,54	34,05	14,0	15,2	15,6	8,7	16,2		
25	34,32	34,17	33,84	12,7	15,2	14,0				
26	33,00	32,98	32,96	12,1	14,4	14,5				
27	35,19	35,36	32,66	11,8	13,1	18,7				
28	32,23	32,35	32,66	13,7	17,1	18,5				
29	34,26	34,83	35,28	14,5	15,4	14,7				
30	36,94	37,07	37,44	12,4	14,0	14,1				
31	37,67	37,52	37,46	11,8	13,7	13,7				
	335,17	335,09	334,85	16,68	19,08	19,64				
	333,49	333,49	333,41	13,43	14,86	15,52				
	334,36	334,44	334,26	12,36	14,06	15,15				
	334,33	334,34	334,17	14,10	15,81	17,04				

Gedruckt bei A.

[B]eobachter.	mm.	Freiberg. Declination. Nonius. mm.	Bogentheile.	Beobachter.
		18,47	—0° 5′ 56″,5	Reich.
		18,32	—0 8 37 ,0	
		18,20	—0 9 51 ,0	
	0,02	18,20	—0 9 51 ,3	
[M]endelssohn.		18,62	—0 3 46 ,1	
		18,84	—0 0 34 ,8	
	0,06	18,95	+0 1 0 ,8	
		18,95	+0 1 0 ,8	
		19,03	+0 2 10 ,4	
		18,94	+0 0 52 ,1	
		18,60	—0 4 3 ,5	
Encke.		18,62	—0 3 46 ,1	
		18,62	—0 3 46 ,1	
		18,55	—0 4 47 ,0	
		18,49	—0 5 39 ,1	
		18,52	—0 5 13 ,1	
		18,50	—0 5 30 ,4	
		18,48	—0 5 47 ,8	
Humboldt.		18,45	—0 6 13 ,9	
		18,45	—0 6 13 ,9	
		18,44	—0 6 22 ,6	
		18,43	—0 6 31 ,3	
		18,41	—0 6 48 ,7	
		18,42	—0 6 40 ,0	
[M]endelssohn.		18,40	—0 6 57 ,4	
		18,32	—0 8 7 ,0	
		18,23	—0 9 25 ,2	
		18,27	—0 8 50 ,4	
		18,38	—0 7 14 ,8	
		18,63	—0 3 37 ,4	
		18,92	+0 0 34 ,7	
Encke.		19,06	+0 2 36 ,5	
		19,05	+0 2 27 ,8	
		18,90	+0 0 17 ,4	

Bürgerl. 182	Beobachter	Oscillat.	Freiberg. Declination. Nonius.	Bogentheile.	Thermometer R.	Beobachter
		mm.	mm.			
16. April	Poggendorff.	0,14	18,545	— 4′ 51″,4	+7°,9	Reich.
			18,47	5 56 ,5		
			18,39	7 6 ,1		
			18,06	11 53 ,0		
			18,20	9 51 ,3		
			18,24	9 16 ,5		
	Encke.		18,45	6 13 ,9		v. Wernsdorff.
Mittag			18,50	5 30 ,4		
			18,25	9 7 ,8		
		0,02	18,16	10 26 ,1		
			18,08	11 35 ,6		
			18,18	10 8 ,7		
			17,95	13 28 ,7	+8 ,2	
	Dirichlet.		17,99	12 53 ,9		Pilz.
			17,91	14 3 ,4		
			17,97	13 11 ,3		
			18,23	9 25 ,2		
			18,62	— 3 46 ,1		
			18,91	+ 0 26 ,0		
	Encke.		19,01	1 53 ,0	+8 ,0	Lindner.
			19,02	2 1 ,7		
17. April		0,04	18,90	+ 0 17 ,4		
			18,67	— 3 2 ,6		
	Poggend.		18,52	5 13 ,1		
			18,47	5 56 ,5		
			18,44	6 22 ,6		Reich.
			18,35	7 40 ,9		
			18,24	9 16 ,5		
	Dirichlet, Weber, Poggendorff.		18,36	7 32 ,2		
			18,39	7 6 ,1		
			18,39	7 6 ,1		
			18,425	6 35 ,7		
			18,44	6 22 ,6		Hering.
			18,58	4 20 ,9		
			18,18	10 8 ,7		
			18,16	11 18 ,2		
Mittag			17,96	—13 20 ,0		

Thermometer R.	Beobachter
+7°,9	Reich.
	Richter.
	v. Wernsdorff.
	B. v. Fromberg.
	Lindner.
+8°,2	Reich.

Kasan. Beobacht. Simonoff.

Bürgerl. Zeit. 1829.		Nonius. Nord.	Süd.	Mittel.	Barometer.	Therm. Inneres C.°	Aeusser. C.°	Wetter.
		mm.	mm.	mm.				
5. Aug.	4h	13,71	13,68	13,695	751,83	21,8	20,2	bewölkt
	5	13,63	13,61	13,620	751,93	20,0	19,9	-
	6	13,58	13,56	13,570	751,98	21,3	20,3	-
	7	13,59 :	13,57 :	13,580:	752,03	22,0	22,0	Sonnenschein
	8	13,52	13,50	13,515	752,08	22,5	23,1	-
	9	13,59	13,565	13,577	752,13	23,5	25,5	-
	10	13,72	13,70	13,710	752,53	24,3	26,0	-
	11	13,87	13,85	13,860	752,68	24,5	27,0	heiter, sehr
Mittag	12	14,21	14,175	14,192	752,53	24,4	26,5	wenig Wolk.
	1	14,455	14,435	14,445	752,28	24,5	27,7	-
	2	14,545	14,510	14,527	752,28	24,5	27,0	-
	3	14,40	14,36	14,380	751,83	24,5	27,0	-
	4	14,23	14,19	14,210	751,78	25,0	26,7	-
	5	13,02	13,98	14,000	751,78	24,5	25,5	-
	6	13,85	13,82	13,835	751,73	24,3	24,5	-
	7	13,81	13,79	13,800	751,83	23,2	23,5	-
	8	13,84	13,81	13,825	752,13	23,1	21,8	heiter
	9	13,91	13,87	13,890	752,13	21,8	21,0	-
	10	13,92	13,88	13,900	752,08	21,0	20,3	-
	11	13,88	13,83	13,855	752,08	21,0	19,0	-
	12	13,86	13,82	13,840	752,28	29,5	18,0	-
6. Aug.	1	13,90	13,85	13,875	752,18	19,2	16,0	-
	2	13,80	13,75	13,775	752,18	18,7	16,0	-
	3	13,79	13,72	13,755	752,18	18,0	15,0	-
	4	13,76	13,71	13,735	752,58	17,5	15,0	-
	5	13,71	13,64	13,675	752,63	17,5	15,5	-
	6	13,62	13,60	13,610	752,83	17,5	16,5	-
	7	13,61 :	13,56 :	13,585	753,13	18,9	17,5	durchsichtige
	8	13,58	13,51	13,545	753,23	20,0	20,0	Wolken.
	9	13,66	13,60	33,630	753,58	21,2	22,0	heiter
	10	13,83	13,78	13,805	753,63	22,0	23,5	-
	11	13,89	13,83	13,860	753,68	22,5	24,5	-
Mittag	12	14,10	14,04	14,070	753,68	22,5	26,0	-
	1	14,27	14,20	14,235	753,63	23,5	25,6	-
	2	14,45	14,39	14,420	753,68	24,5	26,0	-
	3	14,365	14,30	14,332	753,63	25,0	26,4	-
	4	14,35 :	14,28	14,315	753,58	24,7	26,6	-
	5	14,07	14,01	14,040	753,33	24,7	25,3	-
	6	13,84	33,78	13,810	753,08	23,5	24,6	-
	7	13,94	13,87	13,905	753,18	22,2	23,5	-
	8	14,00	13,93	13,965	753,33	22.6	23,0	-
	9	14,00	13,93	13,965	753,38	21,2	18,0	-
	10				753,48	21,4	16,2	-
	11	14,00	13,92	13,960	753,53	22,5	16,2	-
	12	13,85	13,78	13,815	753,68	21,5	15,0	-
7. Aug.	1	13,78	13,72	13,750	753,68	22,5	14,0	-
	2	13,78	13,72	13,750	754,08	22,5	13,0	-
	3	13,74	13,68	13,710	754,03	22,0	12,0	-
	4	13,71	13,64	13,675	754,08	21,5	11,5	-
	5	13,65	13,58	13,615	754,13	21,5	11,5	-
	6							-
	7	13,51	13,43	13,470	754,23	22,5	18,0	

…öff.		Nicolajew.		Petersburg.		…iberg.	
	Wetter.	Nonius.	Beobachter.	Declination.	Beobachter.	…tion. …gentheile	Therm. R.
		mm.					
5	heiter	22,3200	Die Beobachtungen sind v. den HH. Lenz u. Knorre angestellt, in einem Zelte neben der Sternwarte.	7° 30′ 0″	Die Beobachtungen sind von den HH. Kupffer u. Tarkheinoff angestellt, im physik. Cabinett d. Acad.	3′ 54″,8	+7°,
	-	22,3150		30 0		- 5 4 ,4	
7	-	22,3800		28 20		- 2 14 ,8	
5	bedeckt	22,5200		24 15		- 3 2 ,6	
7	-	22,5900		23 52		2 19 ,2	
	-	22,5800		24 0		- 3 28 ,7	
	-	22,4250		25 30		- 2 1 ,8	
	vermischt	22,1650		28 15		- 0 47 ,7	
	-	21,9550		32 20		- 3 37 ,4	+8°,
3	-	21,8500		34 45		- 4 20 ,9	
5	-	21,8550		35 15		- 3 54 ,8	
	einige Wol	22,0235		33 30		- 1 27 ,0	
	ken.	22,2035		30 52		- 2 10 ,5	
	-	22,2800		29 47		- 0 52 ,2	
	-	22,2785		29 54		- 3 2 ,6	
75	-	22,3100		28 45		- 5 13 ,1	
	-	22,3560		28 15		- 6 13 ,9	
75	-	22,5300		22 0		- 7 54 ,0	
25	-	22,4910		25 20		-11 35 ,6	
5	bedeckt	22,4500		26 30		- 9 42 ,6	
5	wolkig	22,5565		23 50		-12 45 ,2	
5	-	22,4385		28 30			
5	vermischt	22,3940		28 45		-23 58 ,9	
5		22,3950		28 15		-14 53 ,6	
		22,4025		28 30		-10 43 ,5	
5		22,4125		28 45		- 1 35 ,7	
		22,4100		28 30			
		22,4250		26 30		- 4 55 ,7	
		22,6150		25 30		0 0 ,0	
		22,6175		24 45		-10 26 ,1	
		22,4550		27 0		- 3 2 ,6	
		22,4825		33 0		- 1 44 ,3	
5	einige Wol-	21,9050		36 45		- 1 0 ,9	
	ken.	21,7600		38 50		- 1 53 ,1	
5	-	21,8635		37 30		- 2 36 ,5	
5	Reg. Sonnsch.	22,0130		34 45		- 5 43 ,4	
25	einige Wol-	22,1175		33 45		- 5 56 ,5	
5	ken.	22,2515		31 30		- 0 26 ,0	
3	heiter	22,3125		30 30		- 2 36 ,5	
	-	22,3850		29 45		- 3 2 ,6	
	-	22,3735		29 45		- 8 46 ,1	
	-	22,3965		28 10		- 3 2 ,6	+8°
	-	22,6565		21 0		- 3 37 ,4	
	-	22,5000		27 45		- 4 3 ,5	
	-	22,5210		28 30		- 5 13 ,1	
						- 6 22 ,6	
						- 6 57 ,4	

Kasan. Beobacht. Simonoff.

Beobachter	Bürgerl. Zeit. 1829.		Nonius. Nord	Süd	Mittel	Therm. R.	Wetter.
Reich.	19. Dec.	4h	12,45	12,35	12,400	— 3°,5	bedeckt
		5	12,56	12,45	12,505	5 ,0	-
		6	12,54	12,43	12,485	5 ,5	-
		7	12,57	12,46	12,515	6 ,0	-
		8	12,72	12,62	12,670	6 ,0	-
		9	13,01	12,90	12,955	8 ,0	Schnee
		10	12,67	12,55	12,610	7 ,25	-
		11	12,64	12,52	12,580	7 ,5	-
	Mittag	12	12,62	12,50	12,560	7 ,75	-
		1	12,71	12,59	12,650	7 ,5	-
Pilz.		2	12,66	12,55	12,605	7 ,5	-
		3	12,29	12,17	12,230	7 ,5	bedeckt
		4	12,52	12,40	12,460	7 ,0	-
		5	12,18	12,06	12,120	7 ,0	-
		6	12,07	11,95	12,010	7 ,0	-
Lindner.		7	11,78	11,67	11,725	6 ,5	-
		8	12,19	12,09	12,140	6 ,5	-
		9	11,84	11,74	11,790	6 ,5	-
		10	11,90	11,78	11,840	6 ,0	-
		11	11,83	11,71	11,770	6 ,25	-
		12	11,88	11,75	11,815	6 ,0	-
Hering.	20. Dec.	1	11,90	11,78	11,840	6 ,0	-
		2	12,12	12,00	12,060	6 ,0	-
		3	11,90	11,79	11,845	6 ,0	-
		4	12,06	11,95	12,005	5 ,5	-
v. Wernsdorff.		5	13,15	13,04	13,095	5 ,75	-
		6	13,22	13,10	13,160	6 ,0	-
		7	12,72	12,61	12,665	6 ,0	-
		8	12,47	12,36	12,415	6 ,0	-
		9	13,00	12,87	12,935	5 ,0	-
		10	12,91	12,80	12,855	5 ,0	-
		11	12,73	12,62	12,675	5 ,0	-
	Mittag	12	12,73	12,62	12,675	5 ,75	-
Mittelbach		1	12,62	12,50	12,560	6 ,5	-
		2	12,72	12,60	12,660	8 ,0	-
		3	12,48	12,37	12,425	7 ,5	-
		4	12,51	12,40	12,455	10 ,0	-
		5	12,32	12,20	12,260	13 ,0	-
		6	12,57	12,46	12,515	14 ,0	heit. am Horiz. Nebel
		7	12,42	12,31	12,365	15 ,0	
Reich.		8	12,24	12,14	12,190	15 ,5	
		9	12,24	12,13	12,185	16 ,25	heiter
		10	12,21	12,10	12,155	16 ,75	-
		11	12,46	12,35	12,405	17 ,0	-
		12	12,48	12,37	12,425	18 ,0	-

182[illegible] December	[Nico]lajew.
19. 4h	
	mm.
5	,590
6	
	,540
7	
8	,753
9	,122
10	,757
11	,397
Mitt. 12	,790
1	,762
2	,877
3	,055
4	,152
5	,337
	,011

1829. December.	Petersburg.	Nicolajew.
20. 1h 13'	8° 6' 15"	
33	6 0	mm.
53	7 30	18,000
2 13	7 45	
33	8 0	
53	6 30	17,940
3 13	6 30	
33	5 0	
53	8 30	18,280
4 13	3 45	
33	4 15	
53	2 20	18,205
5 13	3 0	
33	4 22	
53	1 45	18,245
6 13	1 30	
33	0 30	
53	7 57 30	18,320
7 13	54 30	
33	58 0	
53	8 0 0	18,345
8 13	7 56 15	
33	57 0	
53	57 0	18,395
9 13	58 45	
33	59 40	
53	8 1 15	18,310
10 13	1 15	
33	2 10	
53	1 0	18,315
11 13	7 58 0	
33	57 10	
53	57 0	18,420
12 13	57 0	

...ajew.

und Nico... Petersburg und Nicolajew ungefähr 7' beträgt
und in P... . 20. Dec. hatte ich mich in der Zeit geirrt,
x^h . 40' u... wischen die Petersburger Beobachtungen von
...in einem Instrumente noch nicht bestimmen
konnte.

der Milli...en von Nicolajew dagegen zeigt eine Zunahme

Kupffer.

Nicolaeff.		Kasan.		
Extr. N.	Extr. S.	Declinat. mm.	Therm. R.	Wetter.
23,96 ?	21,99 ?	13,320	10,0	durchsichtige
24,27	22,30	13,885	10,0	Wolken
24,32	35	13,405	10,0	-
37	41	13,305	9,5	-
45	49	13,185	8,0	-
48	53	13,190	6,7	-
37	42	13,225	5,7	-
11	15	13,325	5,0	-
23,93	21,96	13,570	4,0	-
81	85	13,745	3,0	-
79	83	13,830	3,2	-
79	82	13,775	4,0	-
24,00	22,03	13,685	5,0	-
7	10	13.595	6.0	-
11	14	13,490	6,2	Schnee
13	15	13,460	7,0	durchsichtige
20	23	13,355	7,0	Wolken
18	20	13,205	7,2	-
20	24	13,370	7,5	-
21	25	13,415	7,6	-
26	29	13,395	7,8	bedeckt
29	31	13,315	8,0	
23	28	13,385	8,0	
19	23	13,420	8,0	
8	13	13,455	8,0	
17	22	13,580	8,0	
15	20	13,510	8,2	
29	34	13,350	7,9	
39	44	13,315	7,2	
50	54	13,255	6,6	
32	37	13,305	5,0	
13	16	13,425	4,9	
23,92	21,97	13,615	4,2	Schnee
83	88	13,785	3,8	-
75	79	13,835	3,6	-
82	87	13,845	4,0	-
96	22,01	13,765	5,0	-
24,01	7	13,485	5,1	-
7	11	13·665	5,6	-
16	21	13,485	5,8	-
12	18	13,330	5,8	-
15	20	13,410	6,0	-
16	21	13,425	6.0	-
23	28	13,380	5,8	bedeckt
24	29	13,375	5,5	-

Reich, Pilz, Freiesleben, Gätschmann, v. Beust und Lindner;
nonoff und Schestakoff.

Freiberg.			Petersburg.	Kasan.	Nicolajew.	
Oscillation.	Declination.		Declination.		Declination.	
	Nonius.	Bogen.			Nord.	Süd.
mm.				mm.	mm.	mm.
0,03	18,795	— 1°14″,0	8°42′ 30″		23,30	21,74
0,02	18,71	— 2 27 ,9	42 00		31	74
0,02	18,65	— 3 20 ,0	40 30		36	81
0,02	18,58	— 4 20 ,9	40 30		42	87
	18,58	— 4 20 ,9	40 30		43	89
	18,56	— 4 38 ,3	40 00		46	62
	18,56	— 4 38 ,3	39 30		46	92
	18,51	— 5 21 ,8	39 30		47	92
	18,52	— 5 13 ,1	39 15		47	93
	18,50	— 5 30 ,4	39 30	13,555	47	93
	18,51	— 5 21 ,8	39 30		47	93
kleine	18,35	— 7 40 ,9	39 00		45	91
Pendel-	18,20	— 9 51 ,3	39 15	13,615	45	91
schw.	17,95	—13 28 ,7	39 30		45	90
	18,00	—12 45 ,2	40 00		46	92
	18,00	—12 45 ,2	39 30	13,615	48	93
	18,19	—10 0 ,0	37 45	625	77	22,22
	18,23	— 9 25 ,2	30 00	615	81	27
	18,15	—10 34 ,8	28 45	645	81	27
	17,96	—13 20 ,0	31 45	465	80	25
	17,85	—14 55 ,6	33 00	195	79	25
	17,87	—14 38 ,2	33 00	175	78	24
			26 15	295	96	42
			26 15	245	24,00	48
[2])	17,63	—18 6 ,8	24 15	125	00	48
	17,85	—14 55 ,6	24 15	155	23,96	46
	17,74	—16 31 ,2	23 15	12,900	24,03	52
	17,75	—16 22 ,5	21 45	905	10	59
0,02	17,63	—18 6 ,8	22 00	925	02	53
0,04	17,98	—13 2 ,6	20 15	925	04	56
0,02	18,02	—12 27 ,8	28 00	765	05	58
0,02	18,14	—10 43 ,5	32 45	890	23,84	37
0,05	18,50	— 5 20 ,4	37 45	890	76	30
0,03	18,245	— 9 12 ,2	35 30	815	60	14
0,14	18,33	— 7 58 ,3	35 30		73	27
0,32	18,32	— 8 7 ,0	36 00		59	13
0,16	18,32	— 8 7 0	39 45	13,495	57	10
0,18	17,99	—12 53 ,9	41 30		55	08
0,07	17,835	—10 8 ,6	41 30		60	12

ie Beobachter waren in Freiberg: v. Warnsdorff, Reich, Lindner
ewitz.

zwischen Südpol und Nordpol $=1^m,34$ wie früher, denn dieser

Bürgerliche Z… 1830.	…eclination. …s.	Bogen.	Petersburg. Declination.	Kasan.	Nicolajew. Declination. Nord.	Süd.
				mm.	mm.	mm.
5. Mai 6h		— 3′20″,0	8°42′00″	13,555	23,30	21,84
		— 2 45,2	42 00	585	30	84
		— 5 39,1	42 00	585	26	83
7		— 9 33,9	42 15	565	24	75
		—12 45,2	42 00	605	30	86
		—13 54,7	40 15	575	31	86
8		—12 27,8	32 30	645	59	22,15
		—14 20,8	32 30	575	63	14
		—13 20,0	32 00	615	80	35
9		—11 44,3	26 15	435	77	35
			22 30	195	24,00	52
			23 00	275	06	61
10		—11 35,6	24 45	12,825	23,96	51
		—16 22,5	17 15	805	24,03	60
		—16 31,2	9 00	545	16	72
11		—21 9,3	4 45[1])	475	23	76
			6 00			
			20 30	525		
Mittag 12			15 00[2])			
			18 15			
			12 30			
1			7 00			
			10 30			
			Grofse Unruhe, das			
2			Nordl. ist d. Unterg. nahe			
3			Unruhe. Mitt. d. Osc. ungef. 17′00″			
4			30′00″			
			16 15			
5			15 30			
6						

Freibe… am 12h beginnt.

…ationen so sehr zu, dafs am 6. Mai 0h 15′ Morg.
…er 0h 17′ Morg. 19,72 +0°12′0,5 19,36—20,08.

Peters…

…rsburg.		Nicolajew.		
Declination.	Beobachter	Declination. Nord.	Süd.	Beobachter
		mm.	mm.	
8° 23′ 00″	Lenz.	23,05	21,65	Knorre.
23 45		175	775	
23 30		55	22,15	
23 15		55	15	
24 45		58	17	
26 45		55	14	
26 00 *)		415	02	
28 45		23	21,83	
33 00	Tarkhanoff.	10	69	
34 00		02	62	
34 00		075	67	
33 15		15	69	Jaschkewitz.
29 45		34	90	
28 45		43	96	
28 45		46	22,00	
27 00		47	04	
27 00		41	21,96	
27 00		46	93	
27 15		24	74	
26 30 **)	Kupffer.	26	81	
28 00		30	85	
26 30		32	87	
26 30		29	83	Knorre.
26 30		28	885	
24 00		17	77	
24 00	Lenz.	23	825	
25 30		32	915	
24 15		345	94	
23 15		405	995	
23 00		36	95	
23 50		20	81	
27 00	Tarkhanoff.	22,905	51	
29 45		74	34	
30 30		695	305	
31 00		63	20	
31 20		70	30	

mit den

Petersburg.				Nicolajew.		
Bürgerl. Zeit. 1830.		Declination.	Beobachter	Declination. Nord.	Declination. Süd.	Beobachter
				mm.	mm.	
6. Aug.	4h	6°29′ 30″	Kupffer.	22,61	21,42	Knorre.
	5	30 15		66	46	
	6	26 45		74	54	
	7	25 30		785	595	
	8	25 45		78	59	
	9	27 45		61	42	
	10	31 30		46	27	
	11	34 30		27	08	
Mittag	12	40 15		02	20,83	
	1	41 15		21,93	735	
	2	41 30		86	655	
	3	40 00		98	78	
	4	37 30		22,21	21,01	Jaschkewitz.
	5	33 45	Lenz.	39	18	
	6	32 15		47	27	
	7	31 30		48	28	
	8	31 30		48	28	
	9	31 30		50	30	
	10	31 30		52	32	
	11	27 15	Kupffer.	65	45	
	12	29 00		63	43	
7. Aug.	1	27 15		66	45	
	2	27 00		66	46	Knorre.
	3	27 15		63	44	
	4	29 45	Lenz.	58	39	
	5	27 45		605	415	
	6	27 00		69	50	
	7	25 00		75	575	
	8	26 15		75	57	
	9	27 30		655	47	
	10	30 00		46	27	
	11	33 15	Kupffer.	275	09	
Mittag	12	39 00		10	20,91	
	1	41 30		21,94	75	Jaschkewitz.
	2	42 45		88	68	
	3	38 45		22,02	82	
	4	35 15		24	21,05	
	5	32 45	Lenz.	40	21	
	6	31 30		50	31	
	7	31 30		48	28	
	8	31 00		47	27	
	9	31 15		48	28	
	10	32 15	Kupffer.	50	30	
	11	31 50		52	33	
	12	31 45		22,52	21,33	
	1	35 00				
	M.8	- 21 45				
	1	39 45				

Bürgerl. Zeit. 18		Declination.	Aeufseres Therm. R.	Beobachter.	Wetter.
		mm.			
4. Mai	00'	13,240	+10°,8	Simonoff.	leichte
	20	13,240	11,0		Wolken
	40	13,200	11,0		-
	00	13,185	11,2		-
	20	13,185	11,5		-
	40	13,155	11,8		-
	00	13,110	12,6		-
	20	13,100	12,6		-
	40	13,025	13,7		-
	00	13,040	13,4		-
	20	12,950	13,2		-
	40	12,990	13,6		-
	00	12,920	14,7		-
	20	12,915	15,0		-
	40	12,915	15,8		-
	00	12,990	17,0		-
	20	13,040	17,3		-
	40	13,107	17,3	Schestakoff.	-
	00	13,190	17,4		-
	20	13,265	18,0		-
	40	13 325	17,9		-
	00	13,400	17,6		-
	20	13,490	17,4		-
	40	13,590	18,0	Simonoff.	-
Mittag	00	12,660	17,2		-
	20	13,650	18,0		-
	40	13,720	18,8		-
	00	13,770	18,0		einige
	20	13,805	19,0		Wolken
	40	13,850	19,5		-
	00	13,850	18,9		-
	20	13,840	18,9		-
	40	13,850	18,9		-
	00	13,805	18,5		-
	20	13,775	19,3	Schestakoff.	-
	40	13,720	18,5		-
	00	13,665	18,0		-
	20	13,600	17,7		-
	40	13,525	17,0		-
	00	13,485	16,4		-
	20	13,455	16,2		-
	40	13,442	16,0		-
	00	13,402	16,3		-
	20	13,402	15,6		-
	40	13,402	15,0		-
	00	13,402	14,6		-
	20	13,415	14,0		-
	40	13,435	13,5		-

*) D... ekommen, sie konnten daher nicht parallel mit den

Wetter.	Bürgerliche Zeit. 1830.			Declination.	Aeufseres Therm. R.	Beobachter.	Wetter.
				mm			
heiter	6. Aug.	8h	00′	13,402	+13°,0		Wolken
-			20	13,380	12 ,0		-
-			40	13,395	12 ,0		-
-		9	00	13,380	12 ,0		-
-			20	13,380	12 ,0		-
-			40	13,380	12 ,3		-
-		10	00	13,380	12 ,1		-
-			20	13,380	11 ,9		-
-			40	13,340	11 ,9		-
-		11	00	13,340	11 ,6	Simonoff.	-
-			20	13,285	11 ,0		-
-			40	13,280	10 ,4		-
-	7. Aug.	12	00	13,250	10 ,0		-
-	Mittern.		20	13,140	10 ,3		-
-			40	13,140	10 ,6		-
-		1	00	13,085	11 ,0		-
-			20	13,180	11 ,0		-
-			40	13,210	11 ,0		-
-		2	00	13,170	11 ,0		-
-			20	13,120	10 ,9		-
-			40	13,120	10 ,9		-
-		3	00	13,120	10 ,9		-
-			20	13 135	10 ,9		-
-			40	13,155	10 ,7		-
-		4	00	13,150	10 ,5		-
-			20	13,120	10 ,0		-
-			40	13,125	9 ,6		-
-		5	00	13,090	10 ,0		-
-			20	13,165	11 ,5		-
-			40	13,245	11 ,6		-
-		6	00	13,185	12 ,0	Schestakoff.	-
-			20	13,105	12 ,8		-
-			40	13,095	12 ,6		-
-		7	00	13,105	13 ,5		-
-			20	13,075	14 ,4		-
-			40	13,060	14 ,4		-
-		8	00	13,035	14 ,5		-
-			20	13,055	16 ,0		-
-			40	13,075	17 ,5		-
-		9	00	13,115	17 ,8		-
-			20	13,125	17 ,7		-
-			40	13,205	18 ,6		-
-		10	00	13,215	18 ,0		-
-			20	13,285	16 ,7		-
-			40	13,260	17 ,1	Simonoff.	-
-		11	00	13,395	17 ,2		-
-			20	13,520	16 ,0		-
-			40	13,600	15 ,6		-

Bürgerliche Zeit. 1830.		Declination.	Aeufseres Therm. R.	Beobachter.	Wetter.
		mm.			
5. Mai Mittag	12 00'	13,720	+16°,0	Simonoff.	Wolken
	20	13,805	15 ,5		-
	40	13,890	17 ,0		-
	1 00	13,935	17 ,0		Regen
	20	13,970	16 ,5		-
	40	13,970	16 ,2		-
	2 00	13,965	16 ,0		-
	20	13,950	16 ,0		-
	40	13,945	16 ,1	Schestakoff.	-
	3 00	13,875	16 ,7		-
	20	13,805	17 ,9	Simonoff.	-
	40	13,690	17 ,0		-
	4 00	13,620	16 ,0		-
	20	13,565	16 ,0		-
	40	13,490	15 ,8		-
	5 00	13,435	15 ,5		-
	20	13,420	15 ,9		-
	40	13,390	16 ,0		-
	6 00	13,365	16 ,0		-
	20	13,365	15 ,7	Schestakoff.	-
	40	13,365	15 ,1		-
	7 00	13,395	15 ,1		-
	20	13,405	15 ,1	Simonoff.	-
	40	13,435	14 ,6		-
	8 00	13 435	14 ,1		-
	20	13,435	14 ,1		-
	40	13,435	14 ,5		-
	9 00	13,365	14 ,3		hellt sich
	20	13,365	14 ,2		auf
	40	13,365	13 ,4		-
	10 00	13,365	13 ,3		-
	20	13,395	13 ,0		wird hell
	40	13,385	12 ,0		-
	11 00	13,320	12 ,2	Schestakoff.	-
	20	13,320	12 ,0		-
	40	13,305	11 ,8		-
	12 00	13,285	11 ,7		-
	20	13,255	12 ,0		-
	40	13,245	11 ,9		-
	0	13,265	11 ,6		-
	0	13,265	11 ,1		-
	0	13,265	10 ,9		-
	0	13,265	10 ,3		-
	5	13,355			-

…en Tagen des Winters 18$\frac{29}{30}$ beobachtet von Dove.

…gen.

Zeit.	Oscillation.	Declination. Süd.	Declination. Nord.	Declination. Mittel.	Declination. Bogen.	Temp. F.	Witterung.
	0,1	15,095	12,28	13,688	+1′ 5″	15,2	hell
45′	0,3	15,065	12,20	13,633	+0 15 ,3	20,0	bedeckt
	1,0	15,177	12,33	13,754	+2 4 ,6	21,2	hell
15	0,2	15,050	12,27	13,660	+0 39 ,7	25,2	- cum.
	1,0	15,050	12,27	13,660	+0 39 ,7	23,0	dicht. Nebel
	0,1	15,035	12,28	13,658	+0 37 ,9	24,9	bedeckt
55	0,05	14,935	12,22	13,578	−0 34 ,3	26,1	Schnee
	0 05	15,194	12,40	13,797	+2 43 ,5	26,0	bedeckt
	0,2	15,350	12,56	13,955	+5 6 ,2	27,5	-
20	0,1	14,855	12,16	13,508	−1 37 ,5	23,8	hell
15	-	15,290	12,48	13 885	+4 3	6,2	-
	0,05	15,125	12,32	13,723	+1 36 ,6	7,8	dicht. Schn.
30	0,1	15,290	12,46	13,875	+3 53 ,9	4,2	Schnee
	-	15,230	12,42	13,825	+3 8 ,8	6,0	vermischt
30	0,2	15,005	12,14	13,573	−0 38 ,8	15,0	bedeckt
	0,1	15 065	12,32	13,693	+1 9 ,5	21	-
	-	14,930	12,14	13,535	−1 13 ,1	24,2	-
30	0,5	14,855	12 04	13,448	−2 31 ,7	18,3	-
	-	14,840	12,04	13,440	−2 32 ,9	27	-
	0,1	14,795	11.95	13 373	−3 39 ,5	29,9	-
	0,1	14,735	11,92	13,328	−4 20 ,1	32,6	Thauwetter
	0,25	14,817	12,03	13,424	−2 53 ,4	24,5	bedeckt
	-	14,930	12,15	13,540	−1 8 ,6	25	-
10	0,3	14,705	11,87	13,288	−4 56 ,2	23,7	-
15	0,2	14,960	12,16	13,060	−8 22 ,2	18,1	hell
	0,4	14,810	12,06	13,485	−1 58 ,3	22	-
	0,1	14,855	12,06	13,458	−2 22 7	31,2	-
	0,3	14,735	11,85	13,293	−4 51 ,7	32,2	-
15	0,1	14,735	11,92	13,328	−4 20 ,1	28,2	Schnee
	-	14,810	11,97	13,390	−3 24 ,1	25,3	bedeckt
20	0,05	14,877	12,08	13,479	−2 3 ,7	21	-
15	-	14,870	12,08	13,475	−2 7 ,3	21	hell
45	-	14,870	12,08	13,475	−2 7 ,3	16	bedeckt
	0,1	14,825	11,97	13,398	−3 16 ,9	16,2	hell
30	0,1	15,155	12,33	13,243	−5 36 ,9	18,2	-
	0,1	14,870	12,05	13,460	−2 20 ,9	16	-
30	0,1	15,155	12,28	13,718	+1 32 ,1	− 2	-
	0,6	14,990	12,09	13,540	−1 8 ,6	+ 2	-

